



# **SYNTHESE - STRUCTURE ET PROPRIETES DES POLYMERES**

Abdesselam DAHOUN  
*Professeur*

# LES MATIERES PLASTIQUES

## UNE HISTOIRE QUI A CHANGE

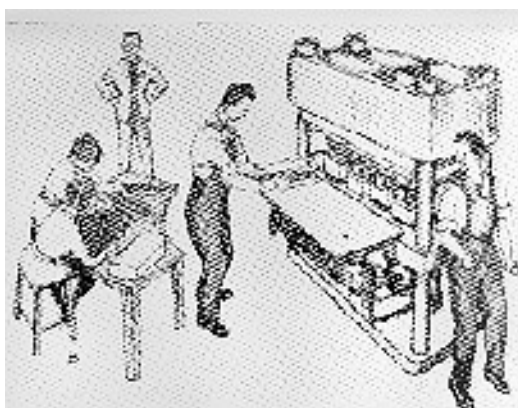
### LA FACE DU MONDE

#### Renzo Marchelli

*Renzo Marchelli. Il est né à Ovada au Piémont, il s'est licencié à l'université de Gênes, il vit à Milan et il a voyagé en Europe, en Amérique, au Moyen-Orient et en Asie. Il travaille, depuis plus de trente ans, dans le domaine de l'édition et du journalisme, en participant à des réunions et rencontres télévisées et il a publié plusieurs livres, manuels et essais, parmi lesquels nous rappelons "Les années de plastique", "Pensées de plastique", "Dictionnaire des matières plastiques", "A Glossary of Plastics Terminology". De 1962 à 1994, il a dirigé la revue "Matières Plastiques et Elastomères". C'est à lui que l'on doit la création et l'organisation du musée Sandretto des matières plastiques de Pont Canavese.*

Au cours de ces cinquante dernières années, le développement de l'industrie des matières plastiques a été gigantesque et a rapidement dépassé celui de l'acier. Après 1945, le polystyrène, le polyéthylène, le chlorure de polyvinyle, le polyamide, le polyméthylméthacrylate et le polypropylène sont entrés dans toutes les maisons - indépendamment de la condition sociale - dans les villages les plus isolés et dans les grandes villes, dans les pays les plus industrialisés et dans les économies les plus agricoles. Il s'est agi d'un phénomène - et aucun autre, dans l'histoire de l'homme, ne s'est produit dans des proportions si étendues et avec une dynamique si rapide - de remplacement progressif des matières traditionnelles par les nouvelles substances synthétiques, ainsi que de transformation radicale des structures et des formes ergonomiques des outils, ustensiles, meubles et objets dont l'homme s'entoure chaque jour et dont il se sert. La cuvette par exemple, fabriquée avec la même matière, dans les mêmes couleurs et dans les mêmes formes, nous la retrouvons aussi bien à Manille qu'à Boston, aussi bien à Moscou qu'à Paris ou à Lagos. Mais parcourons à nouveau les étapes de cette histoire fascinante qui a changé la face du monde où nous vivons.

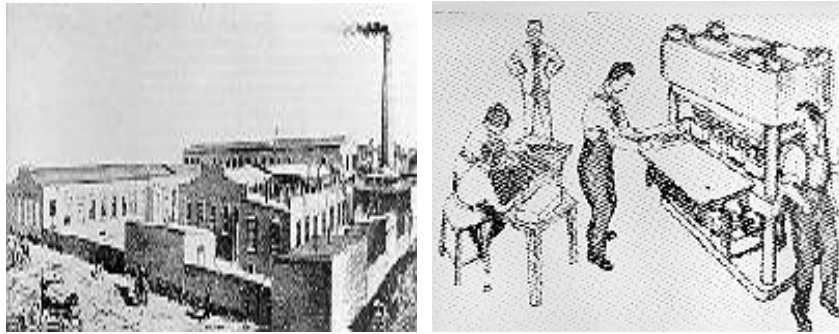
#### Tout a commencé vers 1860



Né à Birmingham en 1813, Alexander Parkes fut élevé dans le culte de l'invention, tout en ne possédant aucune formation scolaire spécifique dans le domaine de la chimie et de la physique. Il s'agissait, en ce temps là, d'une condition assez courante. Parkes s'occupa pendant quelque temps de la fabrication du caoutchouc naturel: dans ce domaine, on faisait alors de gros progrès grâce à la découverte de la vulcanisation et des premières machines de fabrication. D'où son intérêt pour d'autres substances pouvant donner des résultats

analogues à ceux du caoutchouc dans certaines utilisations de plus en plus demandées par les industries. En étudiant le nitrate de cellulose que C. F. Schoenbein avait obtenu à Bâle en 1845, Parkes obtint un nouveau matériau pouvant être "utilisé à l'état solide, plastique ou fluide, se présentant tour à tour rigide comme l'ivoire, opaque, flexible, résistant à l'eau, pouvant être coloré et travaillé à l'outil comme les métaux, moulé par compression, laminé". C'est ainsi que l'inventeur décrivait la Parkésine, un type de Celluloïd - breveté en 1861 - dans un feuillet publicitaire diffusé en 1862, à l'occasion de l'Exposition Internationale de Londres où furent exposés les premiers échantillons de ce que nous pouvons considérer à

bon droit comme la toute première forme de la matière plastique, ancêtre d'une grande famille de polymères qui compte aujourd'hui une centaine de "membres".



Une passion semblable pour la recherche de nouvelles matières poussa aux Etats-Unis un jeune typographe de Starkey à suivre les traces de Parkes. John Wesley Hyatt - tel était son nom - avait lu à Albany, dans l'état de New York, un avis de concours lancé par la société Phelan and Collander qui produisait des boules de billard. Cet avis promettait un prix de dix mille dollars à qui aurait développé un matériau pouvant remplacer l'ivoire dans la fabrication des boules de billard, car la matière première commençait à faire défaut. A partir de 1863 donc, Hyatt se lança à corps perdu dans la recherche de l'"ivoire artificiel" ou, de toute façon, d'une nouvelle matière quelconque pouvant répondre aux exigences des industries. En 1869 enfin, il obtint un composé à base, justement, de nitrate de cellulose... comme Parkes, quelques années auparavant. Et c'est ainsi que naquit le Celluloïd, par un brevet déposé le 12 juillet 1870. La première fabrique de la nouvelle matière plastique artificielle s'appela Albany Dental Plate Company et fut fondée en 1870. Son nom s'explique par le fait que l'un des tout premiers emplois du Celluloïd fut expérimenté par les dentistes, heureux de l'utiliser à la place du caoutchouc vulcanisé, alors très coûteux et qui servait à obtenir les empreintes dentaires. Deux ans plus tard, Dental Plate Company se transforma en Celluloïd Manufacturing Company dont l'établissement se trouvait à Newark dans le New Jersey. C'est la première fois - nous sommes en 1872 - qu'apparaît le terme Celluloïd (dérivé clairement de cellulose), marque déposée destinée à devenir un nom commun pour désigner, en général, les matières plastiques à base de cellulose, mais aussi d'autres plastiques.

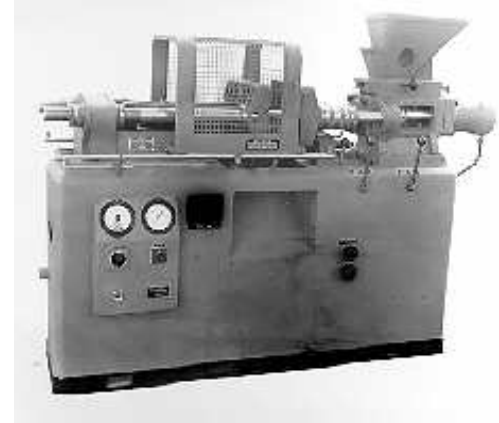
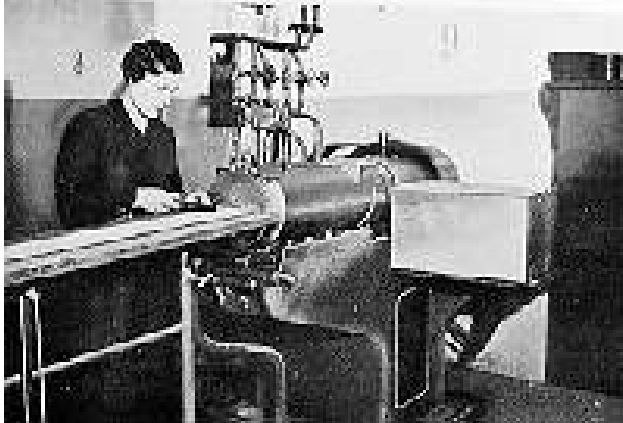


## L'apport théorique de la science des polymères

C'est Hermann Staudinger (1881-1965), directeur de l'institut de chimie de Fribourg, qui entreprit, en 1920, les études théoriques sur la structure et les propriétés des polymères naturels (cellulose, isoprène) et synthétiques. Staudinger contesta les théories courantes sur la nature des substances polymériques comme composés d'association liés par des valences secondaires; pour les polymères synthétiques, il proposa du styrène et du formaldéhyde et, pour le caoutchouc naturel, les formules en chaîne ouverte que tous acceptent aujourd'hui. Il attribua les propriétés colloïdales des hauts polymères exclusivement au poids élevé de leurs molécules et proposa donc de les appeler macromolécules. Les théories de Staudinger ne furent pas unanimement acceptées et la discussion scientifique se poursuivit tout au long des années 20. Les

démonstrations expérimentales réussirent enfin à convaincre ses adversaires, surtout après les études systématiques aux rayons X de différents polymères et les travaux de synthèse de W.H. Carothers qui démontra, expérimentalement, la structure linéaire des macromolécules. Cet éclaircissement posa les bases pour le développement de la chimie macromoléculaire en termes scientifiques et non pas par inventions fortuites, comme cela s'était passé pour Parkes et Hyatt.

Simultanément, le mécanisme chimique de la polymérisation et de la copolymérisation était étudié dans ses aspects essentiels, et en 1954 ces études aboutirent aux découvertes de K. Ziegler et de G. Natta sur les catalyseurs de polymérisation de l'éthylène. La même année, Natta et ses collaborateurs de l'Ecole Polytechnique de Milan et de Montecatini obtinrent avec ces catalyseurs une classe de polymères hautement cristallins qui furent appelés isotactiques, parce qu'ils étaient caractérisés par la présence de longues séquences d'unités monomères ayant la même configuration. L'un de ces polymères est le polypropylène Moplen, développé et produit pour la première fois en 1957 dans l'établissement Montedison de Ferrare. Le polypropylène se révéla aussitôt un polymère de très grande importance industrielle et sa production augmenta rapidement dans le monde entier, aux Etats-Unis surtout - malgré quelques controverses juridiques concernant la propriété de l'invention - au Japon, en Grande-Bretagne et naturellement en Italie.

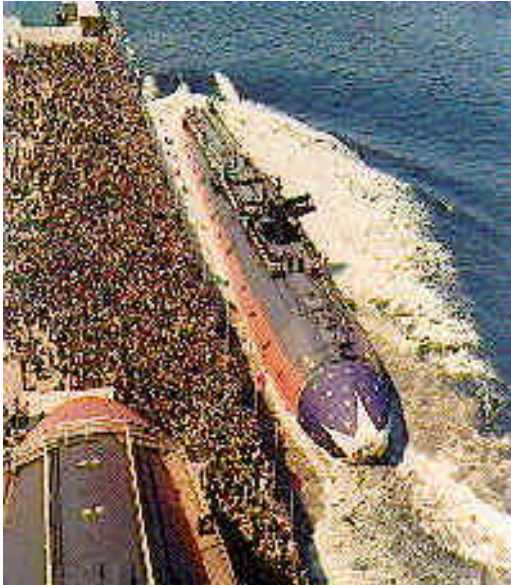


En 1962, la production mondiale était de trois cent mille tonnes environ. Aujourd'hui, on produit globalement près de 15 millions de tonnes et le taux de croissance prévu pour ce polymère est le plus élevé de tous les thermoplastiques de grande consommation. Entre-temps, une nouvelle matière plastique avait été développée: le chlorure de polyvinyle. L'histoire des résines vinyliques est exemplaire, car elle est un exemple de la ténacité et de l'obstination dont font preuve les chercheurs pour parvenir au succès. C'est E. Baumann qui, en 1872, étudia le processus de polymérisation du chlorure de vinyle et qui fit comprendre l'importance du produit thermoplastique que l'on pouvait obtenir. Il fallut toutefois attendre l'approfondissement des connaissances sur la synthèse du chlorure de vinyle de la part de l'Allemand F. Katte et du mécanisme de polymérisation de la part du chimiste russe Ivanovic Ostromislenski (1880-1939), avant de pouvoir entreprendre la production industrielle des polymères vinyliques. En 1927, l'américaine Union Carbide Chemicals produisit les premiers copolymères chlorure-acétate de vinyle qui toutefois ne furent fabriqués à l'échelle industrielle qu'à partir de 1939.

### **Des matières plastiques de masse aux technopolymères**

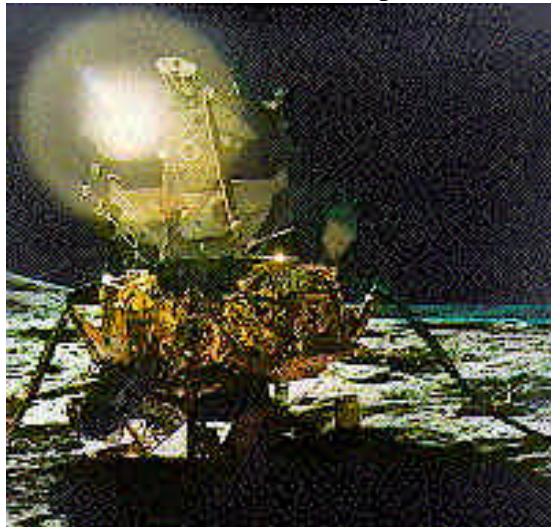
Après la découverte du PVC, du polyéthylène, des polyamides (Nylon) et du polystyrène, une meilleure connaissance des mécanismes de polymérisation contribua, au cours des vingt-cinq dernières années, à la naissance d'autres matières plastiques dotées de caractéristiques physiques, mécaniques et de résistance à la chaleur si élevées qu'elles permettaient même de remplacer les métaux dans les emplois considérés autrefois de leur ressort exclusif. Ces matières sont également appelées

technopolymères ou polymères pour ingénierie. Pour certains d'entre eux, on a même créé le terme de superpolymères. Rappelons, parmi les technopolymères, le polycarbonate, le polyméthylpentène, les résines acétaliques, le polyphénylène oxyde, les ionomères, les polysulfones, les polyimides, le polyphénylène sulfure, le polybutylentéréphtalate. Le polycarbonate, dont l'histoire de laboratoire remonte au siècle dernier (1898), n'est toutefois produit en quantités commerciales qu'à partir de 1959 en Allemagne et, au cours des mêmes mois à peu près, aux Etats-Unis.



la moyenne et il est utilisé entre autres pour produire les casques spatiaux des astronautes, les lentilles cornéennes remplaçant les lunettes, les boucliers pare-balles. Le polyméthylpentène ou TPX est un composé défini et polymérisé par Giulio Natta, mais développé ensuite par ICL. Aujourd'hui, la société japonaise Mitsui résiste remarquablement bien à la stérilisation et sa transparence est parfaite. Les polyimides aussi restent stables s'ils sont soumis pendant de très longues périodes - de cinq mille heures même - à des températures de l'ordre de 300°C. Ces résines thermodurcissables peuvent donner une idée du niveau de performances

Aujourd'hui, le polycarbonate est considéré comme un technopolymère aux performances supérieures à désormais atteint par les matières plastiques en matière de résistance mécanique, thermique et à la fatigue. Les polyimides ont en effet remplacé les métaux spéciaux dans la production d'aubes de turbines d'avions et d'autres parties des moteurs des avions à réaction ainsi que dans la production de pistons et de segments de pistons automobiles. Nous ne sommes pas loin du moteur en matériaux polymériques.







Du vieux cher Celluloïd de Hyatt, matière qui avait remplacé des substances plus nobles mais qui s'enflammait comme une allumette et pouvait même exploser, on est arrivé, en un peu plus de cent ans,

L'histoire des polymères va de pair avec le perfectionnement des technologies de transformation qui permettent de changer une poignée de granules, une poignée de poudre ou un pot de liquide en un objet fini doté d'une forme et capable de remplir une fonction précise L'Italie est l'un des plus grands producteurs au monde de machines pour matières plastiques. Quant au volume de production, elle vient tout de suite après l'Allemagne et les Etats-Unis La croissance de ce secteur en Italie a été surprenante, au cours des années 50 surtout. Avant la dernière guerre, il n'existait dans notre pays que douze ateliers de mécanique qui produisaient des machines pour matières plastiques. Dans ce domaine, l'industrie italienne la plus importante est Sandretto Industrie, créée en 1964 avec des presses pour thermodurcissables et passée ensuite à la production de machines à injecter.

à ces superpolymères supérieurs, sous de nombreux aspects, aux métaux, à la céramique et aux matières traditionnelles et donc désormais irremplaçables dans les emplois les plus avancés de la technologie moderne. "Notre ère sera rappelée comme celle des polymères", a dit le Prix Nobel Paul John Flory. "L'avenir appartient aux technopolymères et aux polymères spéciaux qui seront peut-être produits en des quantités plus réduites mais qui seront essentiels pour le progrès de l'humanité".



## LES MATIERES PLASTIQUES

### Acétaliques

Les premières résines acétaliques commerciales remontent à l'année 1959. Il s'agit de l'une des plus résistantes et des plus rigides matières thermoplastiques connues. Elles présentent un ensemble de propriétés excellentes, telles qu'un coefficient élevé d'élasticité, une haute ténacité, une très grande résistance à la fatigue, un coloris blanc translucide ressemblant beaucoup à celui du Nylon. Elles sont essentiellement utilisées dans la fabrication de pièces techniques dans les secteurs les plus divers: des cassettes vidéos aux carburateurs d'automobile, aux fermetures éclair.

### Acétate de cellulose

L'acétate de cellulose appartient à la famille des résines cellulosiques. Tout comme le Celluloïd, il est obtenu par modification chimique d'un polymère naturel: la cellulose, qui est l'une des substances organiques les plus répandues dans la nature. L'acétate de cellulose est la première matière plastique moulée par injection. Elle ressemble à une poudre blanche et son aspect agréable fait qu'elle est surtout utilisée pour fabriquer des produits transparents, translucides et opaques: par exemple, les touches des machines à écrire et des calculatrices, les boutons-poussoirs, le revêtement des volants d'automobiles, les manches des couteaux, les talons des chaussures, les abat-jour, les verres de montre, certaines parties des masques de protection, des stylos, des manches de parapluie, des jouets et ainsi de suite.

### ABS

Les résines ABS représentent l'un des mélanges les plus précieux de résine et d'élastomère et leur succès est dû aux excellentes propriétés provenant de cette alliance. Le sigle ABS est composé des initiales des trois monomères de base utilisés pour leur préparation: l'acrylonitrile, le butadiène et le styrène. Les premières résines ABS ont été produites dans les années 50. Leurs propriétés fondamentales étant la ténacité, la résistance aux chocs et la dureté superficielle, elles sont surtout employées dans la fabrication de meubles, éléments pour l'industrie automobile, châssis de téléviseurs, radios, panneaux et autres.

### Alkydes

Aujourd'hui encore, les résines alkydes sont produites essentiellement à partir de la glycérine et de l'anhydride phtalique. Les premières résines alkydes ont été obtenues en 1901 par W.J. Smith, mais elles n'ont été développées, comme matières de moulage, que depuis 1948. Utilisées dans l'industrie des peintures, elles servent également dans la fabrication d'éléments du dispositif d'allumage des voitures, d'interrupteurs électriques, d'isolants de moteurs, d'éléments pour l'industrie électronique, électrique et de télévision.

### Ambre

Il s'agit d'une résine fossilisée de plantes conifères disparues, que l'on trouvait surtout sur les côtes de la Mer Baltique pendant la période éocène. Connue depuis la plus haute antiquité, elle était utilisée pour

produire des objets ornementaux suivant la technique de la gravure et du moulage par pression. L'une des premières utilisations de la Bakélite a justement été comme imitation de l'ambre.

### **Asphalte**

Matière organique naturelle à base d'hydrocarbures qui se ramollit sous l'action de la chaleur. Cette matière plastique d'un noir brunâtre était déjà utilisée 3.000 ans avant Jésus- Christ pour imperméabiliser des bassins artificiels et des conduites d'eau.

### **Ivoire**

Il provient, comme on le sait, des défenses de certains animaux et il est essentiellement constitué de dentine, c'est-à-dire de sels de calcium et d'autres substances organiques. Avant l'invention des matières plastiques, il était employé pour la fabrication des touches de piano, manches de couteau, peignes, boules de billard. Et c'est justement pour remplacer l'ivoire des boules de billard que Hyatt est parvenu à l'invention du Celluloïd. En 1970, on consommait encore 25.000 tonnes d'ivoire par an.

### **Bitume**

Ce composé de différents types d'hydrocarbures était connu depuis la plus haute antiquité comme matériau de cimentation et d'isolation. Il s'agit d'une matière plastique pouvant également être moulée par adjonction de charges minérales.

### **Caséine formaldéhyde**

Cette matière plastique naturelle d'origine protéique est tirée de substances organiques telles que le lait et la corne, ou bien de produits végétaux tels que les graines de soja, froment et autres. Elle a été obtenue en 1897 par Adolph Spitteler et W. Kirsche à partir du lactosérum et du formaldéhyde, à travers l'action d'un enzyme. Le brevet fut déposé en Bavière, puis étendu aux Etats-Unis, à la Grande-Bretagne et à l'Italie. Connue sous le nom commercial de Galalith (Galalite en Italie et Erinoid au Royaume Uni), cette matière se présentait sous un aspect semblable tantôt à celui du Celluloïd et tantôt à celui de l'ivoire ou de la corne artificielle. Le premier établissement industriel fut construit en Grande Bretagne en 1913. En 1930, la production mondiale avait déjà atteint 10.000 tonnes. La caséine formaldéhyde servait surtout à produire des boutons, des broches, des porte-cigarettes, des stylos, des manches de parapluie, des meubles radio.

### **Celluloïd**

Il s'agit de la toute première matière plastique artificielle, inventée par J.W. Hyatt à partir du nitrate de cellulose et du camphre. Facile à travailler et à colorer, douée de résistance et de résilience, cette matière peut être utilisée de mille et une façons. Tous les objets obtenus avec le Celluloïd, sont fabriqués à partir de produits semi-ouvrés tels que plaques, feuilles, bâtons, tubes, rubans, pellicules. Le Celluloïd peut être scié, raboté, coupé, laminé, plié, percé, étiré, tourné, moulé par pression, cousu, cloué, agrafé. Il peut également être modelé en le chauffant simplement avec de l'eau chaude ou de l'air chaud, ainsi que collé et décoré superficiellement. On ne peut par contre le soumettre à l'injection ou à la compression, ni le travailler à l'extrudeuse, car il se décompose aux températures nécessaires pour ces technologies.



## **Composites**

Les matériaux composites ou plastiques renforcés sont composés d'un mélange de résine thermodurcissable (comme le polyéther ou l'époxy) et d'un renforcement à base de fibre de verre, fibre de carbone, tissu ou autre matière. Cette association donne au produit des caractéristiques particulières de résistance mécanique, au point qu'avec les composites il est aujourd'hui possible de construire des carrosseries d'automobiles, des carénages d'embarcations, des parties d'aéronefs, des cadres de bicyclettes.

## **Corne**

Il s'agit d'un matériau organique contenant près de 80% de kératine. Il est thermoplastique et il peut être travaillé après avoir été chauffé à sec ou par immersion dans de l'eau bouillante ou bien avec des solutions alcalines. Après avoir été ramolli, il peut être pressé, ce qui permet d'obtenir des objets de tous genres: par exemple des tabatières, des boîtes, des boutons, des plumes, des peignes. La corne a eu beaucoup de succès, en Angleterre surtout, avant l'avènement des matières plastiques.

## **Ebonite**

L'ébonite est un matériau obtenu au siècle dernier par Charles Goodyear, en soumettant le caoutchouc à un processus prolongé de vulcanisation. Certains articles fabriqués avec de l'ébonite furent exposés en 1851 au Cristal Palace de Londres. Il s'agit d'un composé à mi-chemin entre les matières plastiques proprement dites et le caoutchouc naturel. Au cours du processus prolongé de vulcanisation, on incorporait dans la masse de trente à cinquante pour cent de soufre et l'on obtenait un composé caractérisé par un pouvoir diélectrique élevé, une grande résistance aux produits chimiques, une certaine dureté et une certaine rigidité jusqu'à des températures de l'ordre de 50°, ainsi que par un aspect brillant et luisant. Pendant de nombreuses années et dans de nombreuses applications, l'Ebonite disputa le terrain au Celluloïd et aux résines phénoliques. Elle était fournie en semi-ouvrés extrudés, puis travaillés à l'outil, ou bien moulés par compression à l'aide de moules à deux empreintes. L'Ebonite eut un grand succès dans l'industrie alors naissante des stylos. Elle fut longtemps utilisée dans les séparateurs de batteries électriques, récepteurs téléphoniques, châssis pour plaques photographiques, fume-cigarettes et comme matière pour prothèses dentaires.

## **Epoxy**

Ces résines thermodurcissables, extrêmement importantes du point de vue technique et commercial, sont disponibles sur le marché depuis 1946, c'est-à-dire aussitôt après la deuxième guerre mondiale. Les producteurs sont nombreux dans le monde entier, la fabrication des composites - qui sont à base de résines thermodurcissables (comme les époxy et les polyester) avec adjonction de renforts fibreux qui augmentent leur résistance mécanique - ayant beaucoup augmenté au cours des dernières années. Les résines époxy ne sont pas seulement utilisées pour les matériaux composites mais aussi pour certains éléments de l'industrie électrolytique, chimique et mécanique.

## **Phénoliques**

Les résines phénoliques sont les plus vieilles et, de nos jours encore, les plus utilisées de toutes les résines thermodurcissables. Comme on le sait, elles furent développées par L.H. Baekeland en 1909 et elles eurent un certain succès, notamment entre les deux guerres mondiales. Les masses de moulage phénoliques sont employées pour fabriquer des éléments pour l'industrie électrique, la radio, la télévision, les téléphones et l'industrie automobile; mais aussi des pièces pour le secteur des appareils électroménagers, le secteur aérospatial et la défense.

### **Fluorurées**

Les résines fluorurées sont des matériaux thermoplastiques produits aux Etats-Unis depuis 1950. Leur succès a été rapide en raison de leurs caractéristiques très spéciales. La plus connue des résines fluorurées est le polytétrafluoréthylène, généralement fourni sous forme de semi-ouvrés qui sont ensuite transformés par des usinages mécaniques et à l'outil. Les applications des résines fluorurées sont très diverses puisqu'elles vont des appareils de laboratoire aux fibres et films spéciaux. Les caractéristiques d'autolubrification et d'antifriction font du Polytétrafluoréthylène un matériau précieux dans la fabrication d'engrenages industriels, prothèses chirurgicales, revêtements de vaisselle de cuisine. Il est également utilisé dans la fabrication de pompes, soupapes, filtres, éléments de véhicules spatiaux.

### **Gomme-laque**

Substance résineuse produite par des insectes vivant en colonies sur les branches de certaines plantes des Indes Orientales. La gomme-laque est une matière thermoplastique, soluble dans l'alcool, possédant de bonnes propriétés d'isolation électrique et utilisée également comme peinture. Elle peut être travaillée par injection ou par extrusion pour obtenir des boutons, des boîtes, des encadrements, des dentiers et des articles techniques.

### **Méla miniques**

Les résines méla miniques appartiennent, tout comme les résines uréiques, au groupe des composés thermodurcissables appelés aminoplastes. Les méla mines ont été produites industriellement à partir de la fin des années 30. Elles sont extrêmement importantes pour la fabrication de laminés, ainsi que de vaisselles, pièces d'appareils électroménagers, meubles, articles ornementaux, éléments isolants.

### **Homopolymère**

Homopolymère, cela veut dire que la chaîne moléculaire du polymère est constituée de nombreuses unités de la même molécule. Un copolymère est, par contre, constitué de plusieurs unités de la même molécule, mais avec des molécules différentes insérées au hasard en des endroits divers le long de la chaîne. Cette différence permet d'obtenir des chaînes homopolymères plus compactes. Il en résulte un point de fusion plus élevé, une plus grande résistance, une plus grande rigidité et une plus grande dureté de surface par rapport aux copolymères. Ces caractéristiques des homopolymères par rapport aux copolymères se retrouvent dans les résines de polyoléfine, de polyamide et d'acétal.

### **Polyamides**

Aucun produit synthétique n'a peut-être acquis autant de popularité que les résines de polyamide. Celles-ci sont généralement connues sous le nom commercial du premier polyamide commercialisé en 1935 aux Etats-Unis: le Nylon. Les polyamides sont travaillés avec la plupart des techniques utilisées pour les matériaux thermoplastiques. Il est par ailleurs impossible de mentionner toutes leurs applications qui concernent l'industrie automobile, électronique, électrotechnique, la radio et la télévision, les instruments chirurgicaux, les prothèses, l'habillement.

### **Polyéthylène**

Le polyéthylène a été développé industriellement en Angleterre, il y a une cinquantaine d'années. C'est l'une des matières les plus répandues et les plus connues. Pour obtenir le polyéthylène, il existe plusieurs procédés qui varient essentiellement en fonction de la pression. Les types de polyéthylène obtenus ont des caractéristiques différentes: à moyenne, haute et basse densité; un type de polyéthylène à basse densité linéaire - ayant des caractéristiques meilleures que le traditionnel produit à basse densité - a récemment été développé. Les qualités du polyéthylène peuvent de toute façon se résumer comme suit: faible coût, usinage facile, ténacité et flexibilité aux basses températures, absence d'odeur et de toxicité, transparence. Le polyéthylène est aussi un excellent isolant électrique. Quant à ses emplois, ils sont des plus divers: articles ménagers, jouets, revêtements de câbles, bouteilles, films d'emballage, serres à usage agricole, tuyaux.

### **Polyméthylméthacrylate**

C'est le plus important des polymères dérivés de l'acide acrylique, déjà produit dans les années 30, mais à l'échelle industrielle seulement pendant la deuxième guerre mondiale. Avec le polyméthylméthacrylate, Moholy-Nagy et Pevsner ont produit les premières sculptures "objectales" de matière plastique. Il s'agit d'un matériau rigide, transparent, doté d'une capacité exceptionnelle de transmission de la lumière, supérieure à celle des verres inorganiques. Ces caractéristiques optiques sont à la base des principales applications du polyméthylméthacrylate qui sont très étendues: bâtiment, ameublement, signalisation, industrie automobile, art nautique, appareils électroménagers, appareils de laboratoire.

### **Polycarbonate**

En 1957, trois sociétés - deux américaines et une allemande - annonçaient presque simultanément la mise au point d'un procédé de production des polycarbonates. Le premier polycarbonate commercial a de toute façon été obtenu en Allemagne. Les caractéristiques des Polycarbonates restent inaltérées entre 140 et 100 °C. Ils se distinguent par une dureté superficielle remarquable ainsi que par d'excellentes propriétés d'isolation et de résistance aux agents atmosphériques. A signaler également: leurs qualités esthétiques et de transparence. Ils sont utilisés dans la fabrication de pièces pour l'industrie mécanique et électrotechnique: casques de protection pour automobilistes - les astronautes qui ont débarqué sur la lune portaient des casques de polycarbonate - vitres de fenêtres, guichets de sécurité pour les banques, sphères de lampions, boucliers de protection pour les forces de l'ordre.

### **Polyester**

Les résines polyester forment une famille fort différenciée et complexe de résines synthétiques que l'on obtient à partir d'une grande variété de matières premières. Les résines polyester insaturées sont des liquides plus ou moins visqueux, de couleur jaune paille, qui durcissent par adjonction de catalyseurs. Leur robustesse, leur flexibilité et leur rigidité peuvent être modifiées par adjonction de renforts qui sont généralement des fibres de verre ou de carbone. Ces résines sont utilisées dans le bâtiment pour les conduites, cloisons, portes et fenêtres, coffrages, vitrages, panneaux décoratifs; dans le domaine de la navigation, plus de 90% des coques de bateaux de plaisance sont construites avec des résines polyester renforcée et aujourd'hui l'on fabrique également des unités de guerre, par exemple des dragueurs de mines et des bateaux pour le service côtier. Dans l'industrie des transports, les résines polyester renforcées servent à fabriquer des parties d'autobus, fourgons, machines agricoles, caravanes, wagons de trains. Il y a de nombreuses autres utilisations qui vont des boutons aux traîneaux, aux isolateurs électriques. Les artistes aussi utilisent beaucoup les résines polyester.

### **Polypropylène**

C'est la plus jeune des matières plastiques de masse. En quelques années, ce matériau a atteint un développement et une variété d'applications sans précédent. Il a été obtenu en 1954 par Giulio Natta, en collaboration avec les chercheurs de Montecatini, société qui a été la première à développer sa production sur le plan industriel. Il ressemble beaucoup au polyéthylène haute densité; sa densité est toutefois moindre, mais sa rigidité et sa dureté sont plus grandes. C'est le plus rigide des polymères polyoléfiniques et il maintient cette caractéristique au-delà de 100°C. Sa résistance à l'abrasion et à la chaleur est remarquable, mais il convient de signaler également ses excellentes caractéristiques diélectriques et d'isolation ainsi que sa résistance extraordinaire aux pliages répétés (10 millions de flexions). Il existe, dans le commerce, de nombreux types de polypropylène. Et les secteurs d'utilisation sont extrêmement différents: des articles sanitaires aux appareils électroménagers, des jouets aux éléments pour l'industrie automobile, des articles de sport aux emballages alimentaires, des emplois agricoles à la signalisation, des meubles aux éléments pour l'industrie chimique.

### **Polystyrène**

L'éthylène et le benzène sont les matériaux de départ pour la production de la résine thermoplastique polystyrène qui s'est répandue au cours des années 30 et qui a eu un succès énorme, en raison de sa possibilité d'être travaillée par injection, extrusion et soufflage. Il est impossible de décrire toutes ses utilisations. Le secteur principal est celui de l'emballage. Mais elle est également employée dans l'industrie des jouets, dans le bâtiment, dans les articles électroménagers, dans les interrupteurs.

### **Polyuréthanes**

Il s'agit de polymères obtenus par polyaddition des isocyanates et des polyols. Ils sont apparus dans le commerce en 1941, en Allemagne d'abord, et ils sont aujourd'hui produits dans le monde entier. Ils se présentent sous forme de matériau aussi bien rigide que flexible, ce qui explique ses très nombreuses possibilités d'emploi. Sous forme flexible, ils sont par exemple utilisés pour fabriquer des coussins, des matelas, des meubles, des revêtements de tissus; et sous forme rigide, dans l'industrie automobile, dans le bâtiment, dans l'ameublement et décoration. Ils peuvent parfaitement remplacer le cuir et le bois dans la fabrication de revêtements. Ils constituent un excellent isolant thermique et acoustique.

## PVC

Le chlorure de polyvinyle est - avec le polyéthylène, le polystyrène et le polypropylène - la matière plastique la plus répandue. Même si les brevets sur la production du chlorure de polyvinyle sont antérieurs, la naissance d'une véritable industrie du PVC a eu lieu quelques années avant le début de la deuxième guerre mondiale, aux Etats-Unis et en Allemagne parallèlement. Le PVC peut être travaillé avec la plus grande partie des technologies utilisées pour les matières plastiques et il est impossible d'énumérer toutes ses applications qui comprennent des produits manufacturés rigides, élastiques et spongieux. Avec le chlorure de polyvinyle, on fait des isolations de fenêtres.

## Thermodurcissables - Thermoplastiques

Les matières plastiques se divisent en deux classes fondamentales: thermoplastiques et thermodurcissables. Cette distinction se fonde sur la structure moléculaire des composés ainsi que sur leur comportement à la chaleur lors de l'usinage. Pendant le moulage d'un thermoplastique, il ne se produit aucune réaction chimique et le moulage n'est pas irréversible, car les thermoplastiques peuvent être ramenés à l'état plastique sans perdre sensiblement leurs caractéristiques. Par contre, les résines thermodurcissables s'obtiennent par condensation. Le polycondensé est une matière thermodurcissable parce que, pendant l'usinage, lorsqu'elle est chauffée et soumise à l'action de la pression, il se produit une réticulation.

## Uréiques

Ce sont des composés thermodurcissables obtenus par réaction de l'urée avec le formaldéhyde. En 1929, ces résines avaient désormais atteint un développement commercial important grâce à leurs propriétés et à leur coût modéré. Comme les mélamines, leur aspect est celui d'une poudre blanche très fine qui est généralement travaillée par moulage à compression dans un moule et sous l'action de la chaleur. Les résines uréiques sont essentiellement utilisées dans le domaine des adhésifs et des colles; comme masses de moulage, elles sont employées pour produire de la vaisselle, des pièces d'appareils électroménagers, des éléments électriques, des téléphones, des appareils de radio, des meubles.

## CHRONOLOGIE DES MATIERES PLASTIQUES

1839 - Charles Goodyear vulcanise le caoutchouc

1844 - F. Walton produce el linóleum

1845 - C.F. Schoenbein obtient le nitrate de cellulose, matière première pour le Celluloïd

1851 - Exposition à Londres de quelques articles fabriqués avec l'Ebonite, un composé obtenu par Charles Goodyear en soumettant le caoutchouc à un processus prolongé de vulcanisation avec un pourcentage élevé de soufre

1862 - A. Parkes présente à la Grande Exposition de Londres les premiers produits manufacturés de Parkésine, un composé de nitrate de cellulose, naphthaline et camphre

1868 - A partir du nitrate de cellulose et du camphre encore, John W. Hyatt obtient le Celluloïd qui ressemble beaucoup à la Parkèsine

1870 - Le brevet du Celluloïd est déposé aux Etats-Unis

1872 - Les frères Hyatt construisent une machine pour la fabrication du Celluloïd

1878 - J.W. Hyatt fabrique ce que nous pouvons considérer comme le premier moule à injection à plusieurs empreintes

1879 - La première extrudeuse à vis est brevetée par M. Gray

1892 - Paul Troester produit une extrudeuse pour tuyaux et câbles qui améliore la machine de Gray

1897 - W. Kirsche et A. Spitteler font breveter la caséine formaldéhyde: la Galalithe

1901 - W.S. Smith obtient les premières résines alkydes et glycérophthaliques

1909 - L.H. Baekeland annonce la découverte des résines phénoliques, brevetées sous le nom de Bakélite

1910 - Constitution de la General Bakelite Co., transformée en 1922 et incorporée par la suite dans l'Union Carbide

1910 - Production en Allemagne de l'acétate de cellulose

1915 - Naissance à Leverkusen du premier élastomère synthétique

1920 - Hermann Staudinger entreprend les études théoriques sur la structure des polymères synthétiques

1920 - Aux Etats-Unis, Ford fabrique des éléments automobiles avec des composites à base de résines phénoliques et de renfort textile

1920 - Le Tchèque Hans John synthétise les résines uréiques qui se répandent à partir de 1924

1921 - A. Eichengruen conçoit la première machine à injecter moderne

1922 - H. Staudinger commence à étudier la structure des macromolécules

1926 - Eckert et Ziegler font breveter la première presse à injecter ayant des caractéristiques commerciales

1927 - Premiers brevets, puis production industrielle du PVC aux Etats-Unis et en Allemagne

1928 - Production commerciale des poudres à mouler urée- formaldéhyde

1930 - Développement industriel du styrène et du polystyrène



- 1932 - Introduction de la vis de préplastification dans les presses à injecter
- 1934 - Dans les laboratoires de ICI, l'on obtient le polyméthylméthacrylate qui sera commercialisé en 1936
- 1934 - French Oil Machine construit une presse à compression de 1500 tonnes
- 1935 - Première machine de soufflage de corps creux en matière plastique
- 1935 - Henckel obtient les résines de mélamine
- 1936 - Production de l'ABS
- 1938 - Du Pont annonce la production des résines polyamidiques
- 1938 - Le brevet sur les résines époxy est déposé
- 1939 - Production industrielle, en Grande-Bretagne, du polyéthylène basse densité
- 1941 - Début de la production de polyuréthanes
- 1941 - Résines de polyester insaturées
- 1943 - Premières résines de silicone
- 1943 - Production, aux Etats-Unis et en Grande-Bretagne, des résines de polyester thermoplastiques
- 1946 - Naissance de Sandretto Industrie, plus grand producteur de presses à injecter d'Italie
- 1947 - La technologie du moulage rotationnel est brevetée
- 1947 - Production industrielle des résines époxy
- 1948 - Production industrielle du polytétrafluoréthylène
- 1954 - G. Natta obtient le polypropylène isotactique, produit en 1957 par Montecatini, à Ferrare
- 1956 - Polyéthylène haute densité
- 1959 - Production des polycarbonates
- 1959 - Production des résines acétaliques et des polyoxyméthylènes
- 1960 - Copolymère éthylène-acétate de vinyle
- 1961 - Introduction aux Etats-Unis des copolymères éthylène- acrylate d'éthyle E/EA

1961 - Production du fluorure de polyvinylidène Kynar, un polymère à résistance chimique élevée, utilisé dans l'industrie chimique et électrique

1962 - Production des résines thermoplastiques aromatiques polyimides

1963 - Polybutylèneglycol téréphtalate PBT

1964 - Développement des résines thermoplastiques éthylène vinyl-acétate EVA

1965 - Production du technopolymère polyéthersulfone

1965 - Du Pont développe les polymères thermoplastiques ionomères

1965 - Premier brevet pour la production de copolymères chlorure de vinyle-propène

1965 - Premier élastomère thermoplastique à blocs Kraton de Shell

1965 - Union Carbide introduit les polysulfones Udel, thermoplastiques aromatiques pouvant résister à des températures élevées de service

1968 - Basf commercialise des plaques photopolymères pour l'impression Nyloprint

1968 - Philips Petroleum entreprend la production industrielle du polyéthylène basse densité linéaire

1969 - Introduction du polyester thermoplastique polybutylentéréphtalate de la part de Celanese, puis de General Electric

1971 - Philips Petroleum produit industriellement le polyphénylènesulfure Ryton, le plus résistant à la flamme de tous les thermoplastiques

1972 - Fibres aramidées

1975 - Mitsui Petrochemical produit le polyméthylpentène, développé en 1965 par ICI et obtenu en laboratoire par Giulio Natta

1980 - Basf met au point les polymères conducteurs à base de polypyrroles

1982 - Le technopolymère polyéther imide Ultem est annoncé

1983 - Introduction du technopolymère polyarilsulfone

1986 - ICI développe le Biopol, un thermoplastique d'origine végétale entièrement biodégradable qui sera suivi, quelques années plus tard, par le Mater-B de Montedison, un polymère à base d'amidon

1986 - Rohm and Haas développe les copolymères polyacryloimides dotés d'une barrière élevée aux gaz

1990 - Himont introduit les mélanges polyoléfiniques réalisés sur mesure directement dans le réacteur de polymérisation.

## PLAN

- 1 - Introduction
- 2 - Définition d'un polymère
- 3 - Formation des macromolécules
  - 3.1 - Réaction radicalaire
  - 3.2 - Réaction cationique
  - 3.3 - Réaction anionique
  - 3.4 - Réactions de Polycondensation et Polyaddition
  - 3.5 - Réaction de réticulation
  - 3.6 - Procédés de polymérisation
- 4 - Structure des polymères
  - 4.1 - Structure covalente locale
    - 4.1.1 - Notion de macromolécules, la liaison covalente
    - 4.1.2 - Géométrie des macromolécules
    - 4.1.3 - Nature des monomères
  - 4.2 - Longueur de chaîne
  - 4.3 - Conformation des chaînes
  - 4.4 - Configuration des chaînes
  - 4.5 - Morphologies
    - 4.5.1 - Polymères amorphes
    - 4.5.2 - Polymères semi-cristallins
  - 4.6 - Méthodes d'étude de la cristallinité
    - 4.6.1 - Mesure de densité
    - 4.6.2 - Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)
    - 4.6.3 - Diffraction des rayons X
  - 4.7 - Les transitions de phase dans les polymères
    - 4.7.1 - La transition vitreuse
    - 4.7.2 - La fusion et la cristallisation
- 5 - Propriétés physiques et mécaniques des polymères
  - 5.1 - Propriétés optiques
    - 5.1.1 - Coloration
    - 5.1.2 - Transparence
  - 5.2 - Propriétés thermiques
    - 5.2.1 - Coefficient de dilatation
    - 5.2.2 - Conductivité thermique
  - 5.3 - Propriétés électriques
    - 5.3.1 - Constante diélectrique
    - 5.3.2 - Rigidité diélectrique
    - 5.3.3 - Résistivité volumique
  - 5.4 - Propriétés mécaniques des polymères
    - 5.4.1 - Comportement en traction
    - 5.4.2 - Comportement en flexion
    - 5.4.3 - Evolution des propriétés mécaniques
- 6 - Les différents polymères industriels : Propriétés, mise en oeuvre et applications

## 1 - INTRODUCTION

Les matières plastiques, du latin *plasticus* : relatif au modelage, sont nées en 1868 avec l'invention des Celluloïds. La première utilisation fut la fabrication des boules de billard en Celluloïd vers 1870, par les frères Hyatt, en remplacement de l'ivoire. Grâce à leurs propriétés physiques, mécaniques, chimiques et techniques de mise en forme (rigides ou souples, transparents ou opaques, isolant ou conducteurs, résistant aux intempéries ...) ils se sont vite adaptés et imposés dans tous les domaines de la vie industrielle et domestique.

Juste après la deuxième guerre mondiale, le volume mondial des polymères utilisé était négligeable devant le volume des matériaux métalliques. En 1983, la tendance s'inverse et le volume actuel des polymères dépasse celui des matériaux métalliques.

Le développement rapide des procédés de mise en oeuvre et la multiplication des familles et des types de plastiques assurent aux polymères un avenir très porteur.

Dans les voitures des années 60, les polymères représentaient 5 à 10 %, en volume, contre 30 % dans les voitures actuelles. De même dans l'aéronautique, les composites à base de polymères remplacent petit à petit les alliages d'aluminium.

Dans ce cours, dans un premier temps, nous définissons ce que c'est un polymère et la formation des macromolécules. Dans une seconde partie nous nous intéressons aux structures et propriétés des polymères amorphes et semi-cristallins : notion de macromolécules, géométrie des macromolécules, conformation des chaînes. A la fin nous présentons les différentes techniques de mise en forme des polymères.

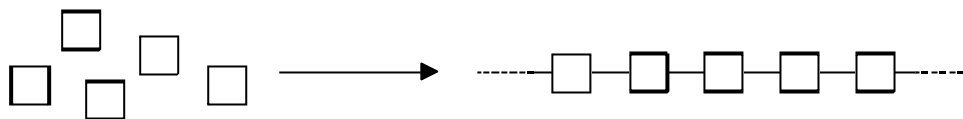
## 2 - DEFINITION D'UN POLYMERE

Un polymère est une chaîne moléculaire identifiable de grande masse constituée par un grand nombre de même unité moléculaire appelée **monomère**. Il existe 2 grandes familles de polymères : les thermoplastiques et les thermodurcissables.

Une seconde définition semblable à la première : Un polymère est un matériau à base de carbone qui est fait à partir d'une série d'unités plus petites (monomères). Le choix des monomères et le poids moléculaire final (ou taille) du polymère décident les propriétés physiques et mécaniques du polymère final.

### 3 - SYNTHESE DES POLYMERES

**But** : à partir de petites molécules, obtenir des molécules de très grandes masse



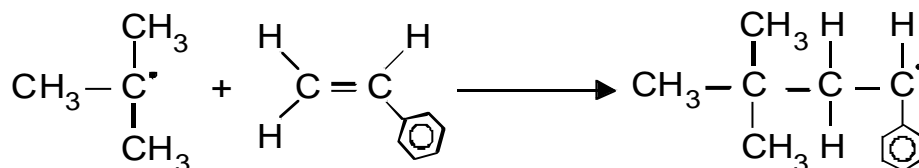
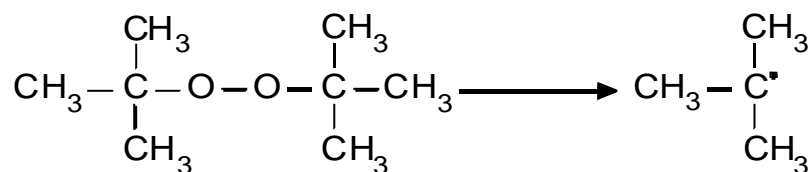
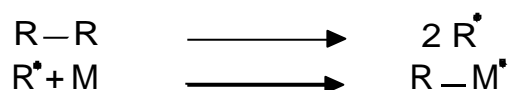
La synthèse des polymères n'est possible qu'avec des molécules de départ possédant une double liaison ou bien deux fonctions réactives ou avec deux molécules disposant chacune de deux fonctions permettant de réagir avec celle de l'autre.

La formation des chaînes macromoléculaires se fait généralement selon plusieurs types de réactions : réaction radicalaire, réaction cationique, réaction anionique, réaction de polycondensation, réaction de polyaddition.

#### 3.1 - Réaction radicalaire

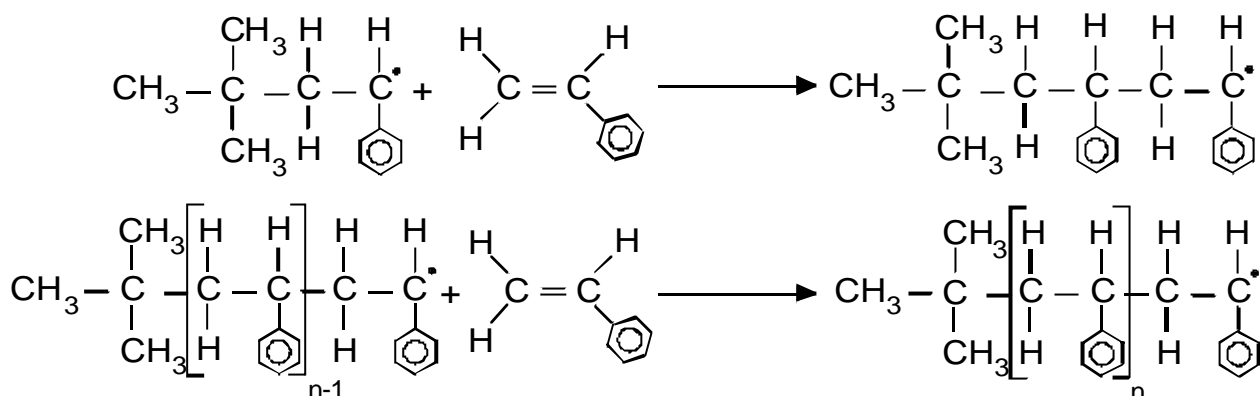
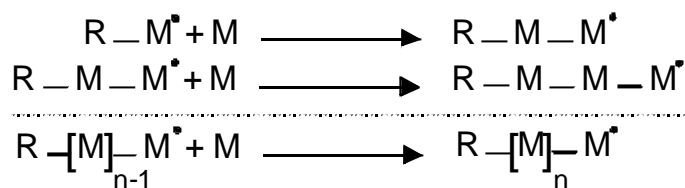
La réaction radicalaire est possible avec des monomères présentant une double liaison. Elle nécessite généralement l'utilisation d'un amorceur et se déroule en trois étapes distinctes : l'amorçage, la propagation et la terminaison. (Exemple le polystyrène)

a) Amorçage : Décomposition de l'amorceur et réaction de l'amorceur avec le monomère.

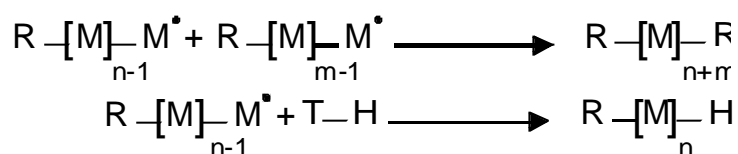


b) Propagation :





c) Terminaison



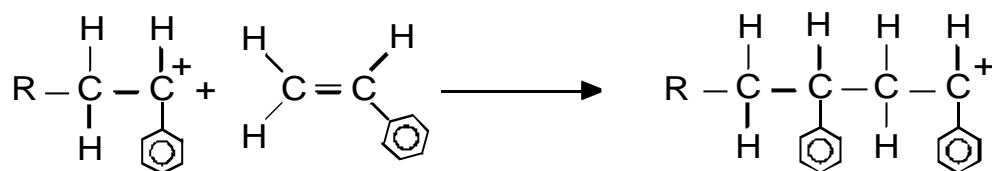
**Remarque :** Le nombre de monomères (molécules) composant la chaîne macromoléculaire (le polymère) est très grand  $n > 1000$ , l'effet de l'amorçeur sur les propriétés de la chaîne et sa masse sont donc négligeables.

### Caractéristiques de la réaction radicalaire :

- L'amorçage est une étape lente
- La propagation est très rapide
- La réaction radicalaire est une réaction très exothermique et peut devenir explosive dans certains cas.

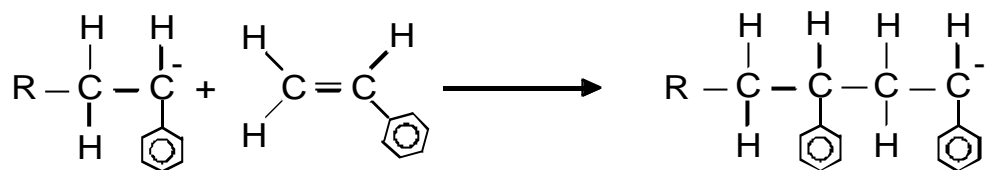
### 3.2 - Réaction cationique





La polymérisation cationique est une réaction très rapide et elle est difficilement contrôlable. Elle ne nécessite pas un milieu réactionnel très purifié.

### 3.3 - Polymérisation anionique



La polymérisation anionique nécessite un milieu réactionnel très propre et des monomères purifiés. Elle permet d'avoir des polymères monodisperses. C'est une méthode de synthèse coûteuse.

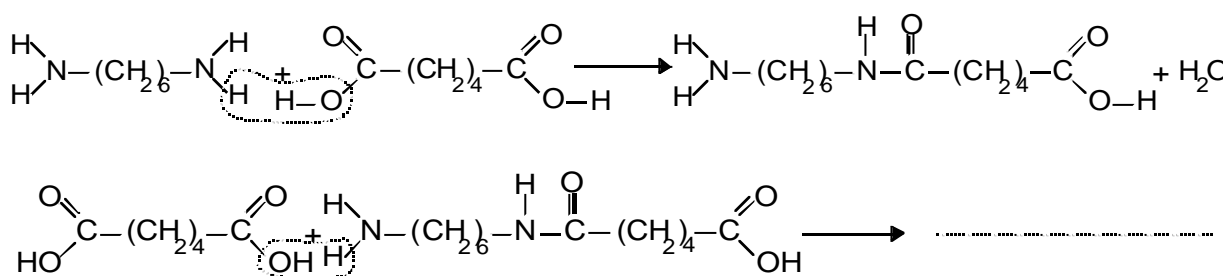
### 3.4 - Réactions de Polycondensation et Polyaddition

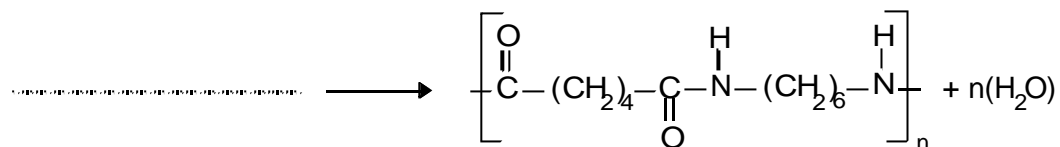
La réaction de polycondensation ou de polyaddition a lieu généralement entre composés possédant des fonctions chimiques susceptibles de s'unir pour donner une seule molécules (réaction acide / alcool avec aldéhyde / amine). Elle peut avoir lieu aussi avec un composé possédant lui même les fonctions réagissant l'une sur l'autre donnant une chaîne macromoléculaire.

La réaction de polycondensation se distingue de la réaction de polyaddition par la présence de molécules d'eau ou d'acide chlorhydrique à la fin de réaction (pour la réaction de polyaddition il n'y a pas de perte d'eau ou d'acide).

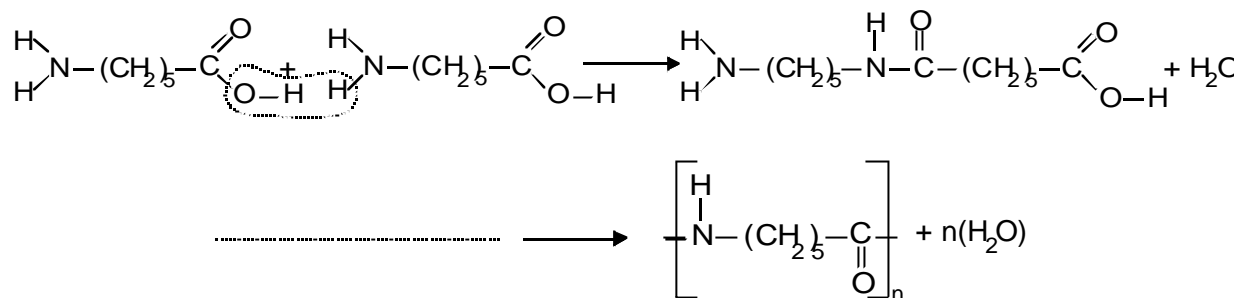
Exemples de réaction de polycondensation :

- Formation du Polyamide 6-6 (PA 6-6)

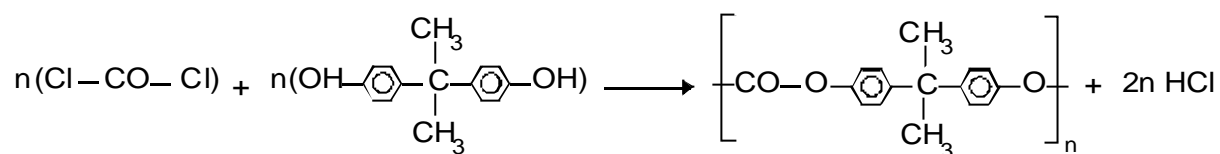




- Formation du Polyamide 6 (PA 6)

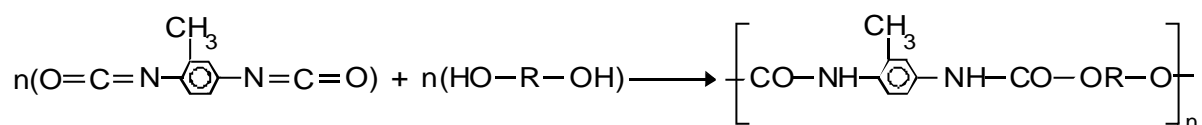


Formation du Polycarbonate



Exemples de réaction de polyaddition :

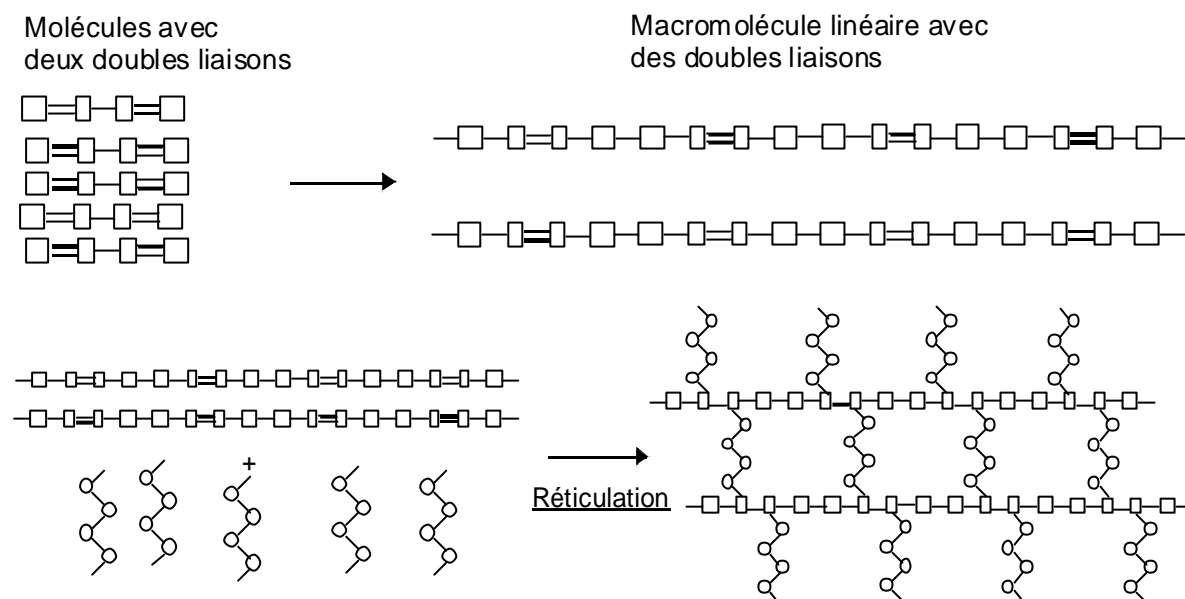
- Formation d'un Polyuréthane



### 3.5 - Réaction de réticulation

La réticulation est une réaction chimique qui permet de lier des chaînes macromoléculaires entre elles. Si un polymère possède des fonctions actives dans la chaîne (doubles liaisons) ou en bout de chaîne, il est possible de les faire réagir pour obtenir un réseau à trois dimensions.

La formation de chaînes macromoléculaires linéaires nécessite la présence d'une double liaison ou de deux fonctions réactives dans la molécule de départ. La réticulation n'est possible que si la molécule de départ possède au moins deux double liaisons ou au moins trois fonctions réactives.

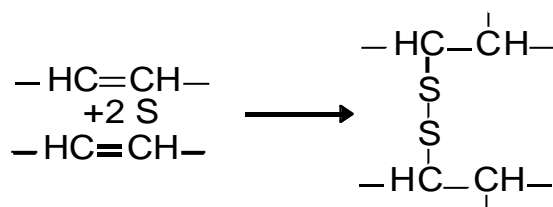


Exemples :

Le polybutadiène (PB)



La vulcanisation du caoutchouc par le soufre



### 3.6 - Procédés de Polymérisation

L'élaboration des chaînes macromoléculaires se fait selon différents procédés. Chaque procédé industriel peut être appliqué à un ou plusieurs polymères selon la nature, les propriétés chimiques et l'importance économique du polymère.

### **a) Polymérisation en masse**

Le plus simple des procédés est la polymérisation en masse. Les monomères et le catalyseur sont mélangés à une température convenable avec ou sans agitation. Deux cas se présentent :

- Cas 1 : Le polymère est insoluble dans le monomère (exemple le PVC). Par agitation on obtient des perles très fines en suspension dans le monomère. La récupération des perles se fait généralement facilement.

- Cas 2 : Le polymère est soluble dans le monomère (cas du polystyrène). On a la formation d'un sirop de plus en plus visqueux qui prend en masse si on opère à température modérée. Le produit peut être extrudé et granulé si on polymérise à chaud.

Le problème de la polymérisation en masse est l'évacuation de la chaleur pour des réactions exothermiques. Il est très difficile de contrôler la température qui a une influence directe sur la masse moléculaire du polymère produit et sur les cinétiques de réaction.

### **b) Polymérisation en suspension**

Ce procédé permet de maintenir une température de réaction fixe. Le monomère, dans lequel le catalyseur est soluble, est dispersé dans l'eau, sous forme de petites gouttelettes, à l'aide d'un tensioactif et une forte agitation. La polymérisation se fait en masse dans des sphères de diamètre variant de quelques centièmes à quelques dizaines de millimètre. Le produit obtenu est lavé, séché et expédié pour une transformation ultérieure.

### **c) Polymérisation en émulsion**

La polymérisation en émulsion est le procédé le plus complexe. Le catalyseur soluble dans l'eau se fixe sur des micelles de tensioactif. Le monomère de faible solubilité, ajouté progressivement à la solution, se disperse en petits globules. Le monomère migre des globules vers les micelles le siège de la polymérisation. Le produit formé se présente sous forme de particules élémentaires très fines de diamètre inférieur au micron. Les particules non filtrables sont récupérées par séchage de l'émulsion (pulvérisation dans un courant d'air chaud). Elles s'associent en agglomérats qui retiennent le tensioactif qui fait partie de la formulation du plastique.

### **d) Polymérisation en solution**

Ce procédé permet un bon contrôle de la température et de la viscosité de la solution. Il utilise généralement des solvants organiques comme milieu réactionnel. Ce procédé est souvent utilisé pour l'élaboration par polycondensation de peintures, colles et vernis ou le polymère n'est pas séparé du solvant. Il est aussi utilisé pour l'élaboration du polyéthylène qui est soluble dans du trichlorobenzène au-dessus de 130 °C.

#### **e) Polymérisation en phase gazeuse**

Le monomère gazeux circule soit avec le catalyseur gazeux dans de longs tuyaux soit à travers une grille supportant le catalyseur solide (en lit fluidisé).



## 4 - STRUCTURE DES POLYMERES

### 4.1 - Structure covalente locale

#### 4.1.1 - Notion de macromolécules, la liaison covalente

Les polymères sont des macromolécules constituées par des enchaînements covalents d'un grand nombre de motifs simples identiques appelés *motif monomères*.

La notion de macromolécule est basée sur la liaison covalente : deux atomes s'associent de façon à "mettre en commun" un certain nombre d'électrons pour acquérir la configuration électronique externe la plus stable.

La liaison covalente est une liaison forte, l'ordre de grandeur de l'énergie de liaison étant compris entre 25 et 100 KCal/mole (Tableau 4.1). La plus faible des liaisons covalente est six fois plus grande que la plus forte liaison de Van-der-Waals qui résulte de l'attraction faible des dipôles induits par le léger déplacement du barycentre des nuages électroniques lorsque des atomes se rapprochent (Tableau 4.2).

Tableau 4.1  
Caractéristiques des liaisons covalentes

Liaison	H - H	C - H	C - O	C - C	S - S	F - F	C = C	C = O
Energie (kCal/mol)	104	99	84	83	51	37	147	171

Tableau 4.2  
Energie et distance des interactions de Van-der-Waals

Liaison	C...C	C...H	C...O	O...O	O...H	H...H
Energie (kCal/mol)	0,5 - 2	3 - 5	1 - 4	0,5 - 2	3 - 6	0,5 - 2
Distance (nm)	0,34-0,85	0,29-0,7	0,32-0,75	0,3-0,8	0,27-0,53	0,23-0,6

La liaison covalente est une liaison dirigée, ce qui se traduit, outre une distance de liaison (distance entre noyaux des atomes liés), par l'existence d'un angle de liaison. Par exemple, dans le polyéthylène, la distance entre deux carbones successifs est de 0,154 nm et l'angle entre deux liaisons est de  $109^{\circ}28'$  (Figure 4.1).

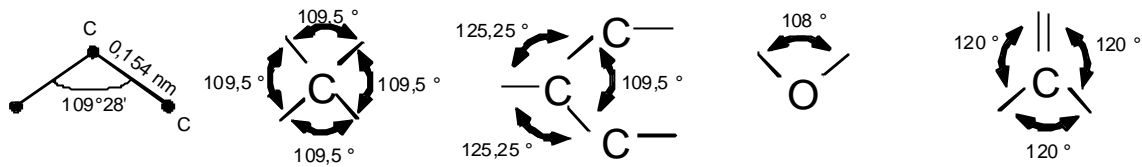


Figure 4.1 : Angles des liaisons de valence

L'angle de liaison est fixé, mais il y a possibilité de rotation autour de la droite de liaison (Figure 4.2). Ces rotations sont à la base de la notion de conformation que nous développons plus loin.

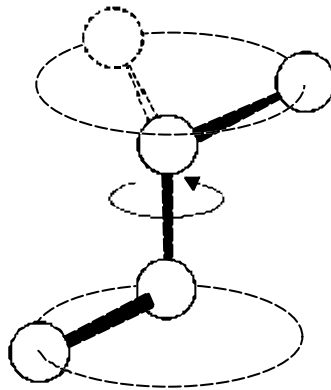


Figure 4.2 : Représentation simplifiée de la rotation d'un groupement autour d'une liaison covalente simple (seuls les groupements de la chaîne principale sont représentés).

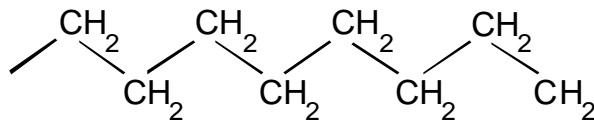
#### 4.1.2 - Géométrie des macromolécules

Du point de vue géométrique on distingue trois représentations possibles :

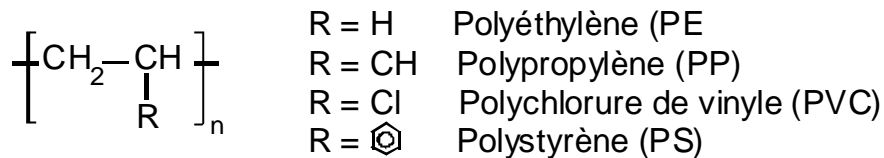
- Les macromolécules linéaires ou monodirectionnelles : Elles sont constituées d'un enchaînement atomique covalent développé dans une seule direction de l'espace. Les polymères thermoplastiques appartiennent à cette famille. De telles macromolécules peuvent être schématisées de la façon suivante :



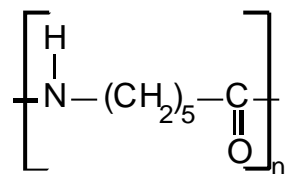
Le polyéthylène à haute densité (PEHD) obtenu par polymérisation de l'éthylène à une géométrie linéaire.



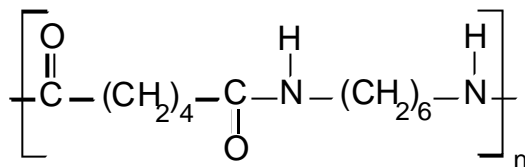
Une importante classe de polymères thermoplastiques "linéaires" peut être décrite par la formule :



Dans les polyamides (Polyamide 6 et polyamide 6-6) connus sous le nom commercial le Nylon, les chaînes macromoléculaires ont aussi une géométrie linéaire.

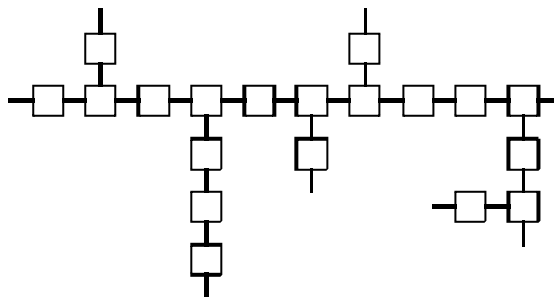


Polyamide 6 (PA 6)



Polyamide 6-6 (PA 6-6)

Une variante des macromolécules linéaires est constituée par les polymères ramifiés. Ils possèdent des chaînes latérales de faibles longueurs par rapport à celle de la chaîne principale. Exemple : le polyéthylène à basse densité (PEBD).



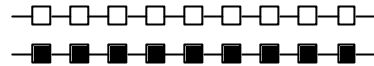
- Les macromolécules bidimensionnelles : Les enchaînements atomiques se développent dans deux directions de l'espace. C'est le cas du graphite.

- Les macromolécules tridimensionnelles : Les enchaînements atomiques s'étendent dans trois directions de l'espace. C'est le cas des réactions de pontage (réticulation). Elles permettent de passer de macromolécules linéaires à des macromolécules tridimensionnelles, en créant des enchaînements covalents transversaux entre les chaînes linéaires. Ceci peut se passer après la polymérisation des chaînes linéaires (vulcanisation du caoutchouc) ou en même temps que la polymérisation (polymères thermodurcissables).

#### 4.1.3 - Nature des monomères

Selon la répétition du motif monomère on distingue deux types de polymères :

**Les homopolymères** : des polymères obtenus par la répétition d'un seul motif monomère

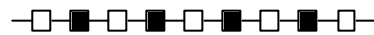


**Les copolymères** : des polymères dont les chaînes comportent plus d'un type de monomère. Selon la répartition du motif monomère on a quatre classes de copolymères :

\* *Aléatoires* : répartition aléatoire des motifs monomères



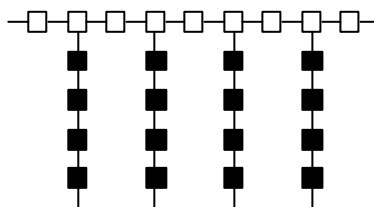
\* *Alternés* : succession régulière des motifs dans la chaîne



\* *A blocs* : organisation des monomères en suite ou blocs, plus ou moins longs



\* *Greffés* : la chaîne principale correspond à un motif A. Sur cette chaîne principale sont greffés des chaînes latérales correspondant à un second monomère B.



#### 4.2 - Longueur de chaîne

Les chaînes macromoléculaires des polymères thermoplastiques industriels, contiennent la plupart du temps des milliers, voir des dizaines de milliers, de motifs monomères. Par exemple le polyéthylène à haute

densité, compte souvent de 10 000 à 15 000 groupements  $\text{CH}_2$ , soit une masse molaire de 140 000 à 200 000 et une longueur étendue de la chaîne de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ .

Un composé macromoléculaire, c'est-à-dire un corps composé de très nombreuses macromolécules, présente une hétérogénéité de masses moléculaires, et donc de longueurs de chaînes. On dit qu'il est polymoléculaire ou hétéromoléculaire (polydisperse). L'hétérogénéité est décrite par la courbe de répartition des masses moléculaires (par exemple, déterminée par GPC - Chromatographie par Perméation de Gel - Gel Permeation Chromatography).

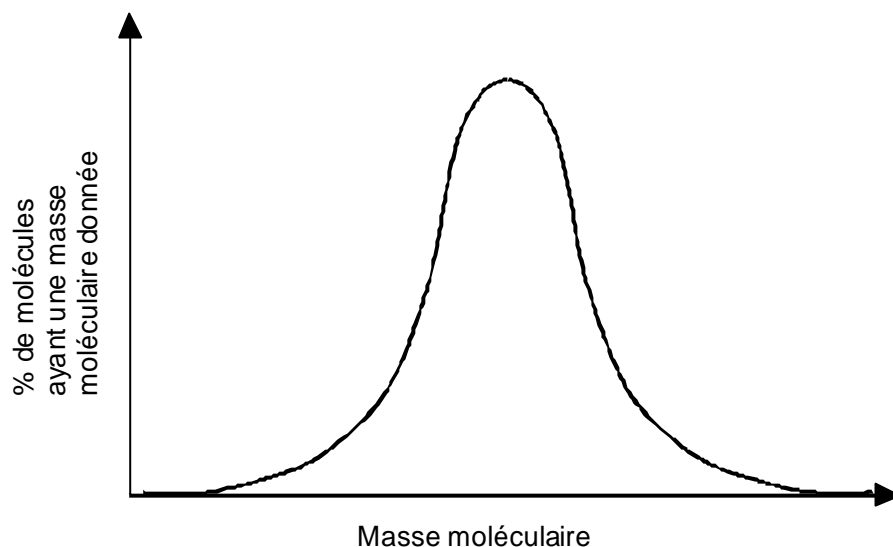


Figure 4.3 : Courbe de distribution des masses moléculaires

Soit  $N_i$  le nombre de molécules de masse  $M_i$  et  $N$  le nombre total de macromolécules. On définit alors :

*La masse moléculaire moyenne en nombre :*

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{N}$$

*La masse moléculaire moyenne en poids :*

$$\overline{M}_p = \overline{M}_w = \frac{\sum_i M_i (N_i M_i)}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{N \overline{M}_n}$$

Par définition la masse moléculaire moyenne en poids est toujours supérieure ou égale à la masse moléculaire en nombre.

*L'indice de polymolécularité (polydispersité) :* C'est le rapport de la masse moléculaire moyenne en poids par la masse moléculaire moyenne en nombre. Il caractérise la largeur de la distribution moléculaire.

$$P = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \geq 1$$

Si toutes les chaînes macromoléculaires avaient la même masse, on aurait :

$$\overline{M}_n = \overline{M}_w \text{ et } P = 1$$

Tableau 4.3 : Masses moléculaires de cinq polymères industriels

Polymère	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	P
PEHD	172 000	37 200	4,60
PP	262 200	57 940	3,45
POM	589 000	72 880	7,39
PEEK	110 000	41 400	2,65
PMMA	104 400	58 000	1,80

PEHD : Polyéthylène à haute densité

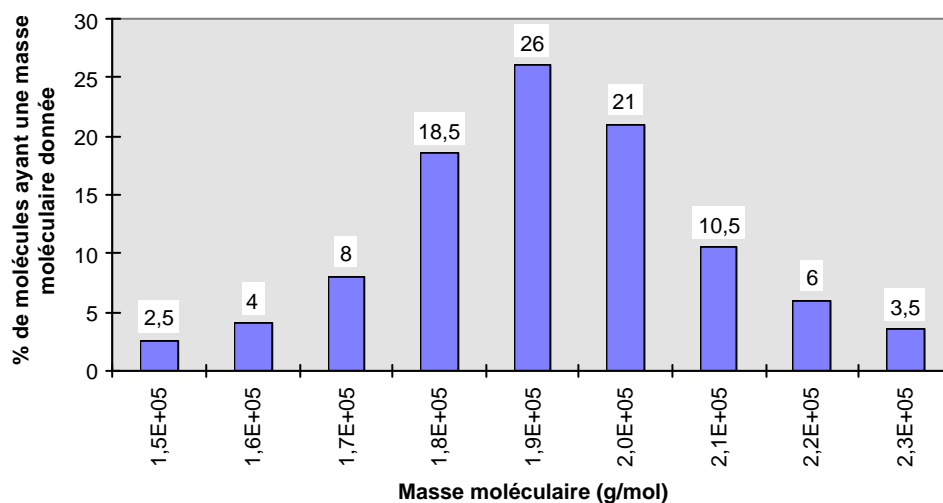
PP : Polypropylène isotactique

POM : Poly(oxyméthylène)

PEEK : Poly(éther éther cétone)

PMMA : Polyméthacrylate de méthyle (Plexiglas)

Exercice : Une analyse par GPC donne la distribution de masse moléculaire suivante :





$M_i$	150 000	160 000	170 000	180 000	190 000	200 000	210 000	220 000	230 000
$X_i$ (%)	2,5	4	8	18,5	26	21	10,5	6	3,5

Calculer la masse moléculaire moyenne en nombre. Le coefficient de polydispersité est  $P = 1.01$  déduire la masse moléculaire moyenne en poids.

Soit  $N_i$  le nombre de molécules de masse  $M_i$  et  $N$  le nombre total de macromolécules :

$$X_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i} \times 100 \text{ d'autre part on a } \bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{N} \text{ d'où : } \bar{M}_n = \sum_i \frac{X_i}{100} \times M_i$$

$M_i$	150 000	160 000	170 000	180 000	190 000	200 000	210 000	220 000	230 000	
$X_i$ (%)	2,5	4	8	18,5	26	21	10,5	6	3,5	$\bar{M}_n$
$X_i M_i / 100$	3750	6400	13600	33300	49400	42000	22050	13200	8050	<b>191750</b>

Le coefficient de polydispersité est de 1,01 d'où on a la masse moléculaire moyenne en poids qui est égale à :

$$\bar{M}_w = P \bar{M}_n = 1,01 \times 191\,750 = 193\,667$$

Pour un nombre total de molécules égale à 1 000 000 on a :

$M_i$	150 000	160 000	170 000	180 000	190 000	200 000	210 000	220 000	230 000	
$X_i$ (%)	2,5	4	8	18,5	26	21	10,5	6	3,5	
$X_i M_i / 100$	3750	6400	13600	33300	49400	42000	22050	13200	8050	$\bar{M}_n$ <b>191750</b>
$N_i$	25000	40000	80000	185000	260000	210000	105000	60000	35000	<b>N 1000000</b>
$N_i * M_i^2$	5,62E+14	1,02E+15	2,31E+15	5,99E+15	9,38E+15	8,4E+15	4,63E+15	2,90E+15	1,85E+15	$\bar{M}_w$ <b>193296</b>

### 4.3 - Conformation des chaînes

La conformation des chaînes traite la disposition relative des atomes constituant l'ossature de la chaîne macromoléculaire. Elle peut se définir sur le plan local et sur le plan global.

#### 4.3.1 - Structure conformationnelle locale

C'est l'orientation relative des segments et des groupes latéraux. Elle dépend de la structure covalente locale et des interactions entre atomes et groupes. Elle résulte des possibilités de rotation autour des liaisons covalentes, compte tenu de l'encombrement des différents groupements fixés sur la chaîne (encombrement stérique). La figure 4.4 montre les différentes conformations locales rencontrées dans les polymères.

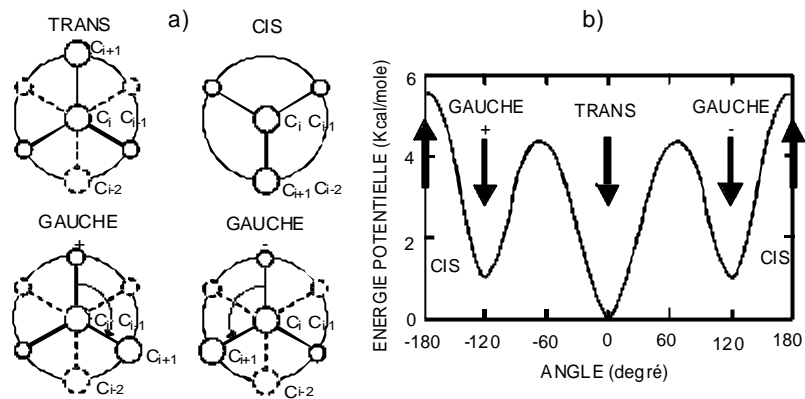


Figure 4.4 : Potentiel de rotation sur un cône de valence dans le polyéthylène  
a) convention d'angle de Newmann, b) potentiel d'interaction.

#### 4.3.2 - Structure conformationnelle globale

A l'échelle de la chaîne, c'est la disposition relative des atomes de carbone (ou d'oxygène, ou d'azote...) constituant l'ossature de la chaîne. Elle dépend de la structure covalente locale mais aussi des interactions intramoléculaires à longue distance, ou des actions intermoléculaires avec un solvant. L'état Physique joue un rôle prépondérant sur la conformation. Pour les polymères thermoplastiques, les conformations globales rencontrées sont (Figure 4.5) :

\* *La pelote statistique* : Les macromolécules ont une conformation désordonnée et enchevêtrée. Cette conformation est liée à l'état amorphe, c'est-à-dire l'état désordonné de la matière (polymère amorphe, fondu ou en solution).

\* *Le zig-zag plan* : Tous les atomes de la chaîne macromoléculaire sont situés dans un même plan. C'est la conformation du polyéthylène cristallin.

\* *L'hélice* : Si l'on considère des macromolécules du type  $\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} \right]_n$ , le zig-zag planaire n'est plus possible dès que les radicaux R occupent un volume important. La conformation adoptée est alors en hélice. Par exemple, dans le polypropylène,  $\text{R} = \text{CH}_3$  et la conformation la plus courante de ce polymère, à l'état cristallin, est une hélice  $3_1$ , c'est-à-dire une hélice comportant trois motifs monomères par pas.

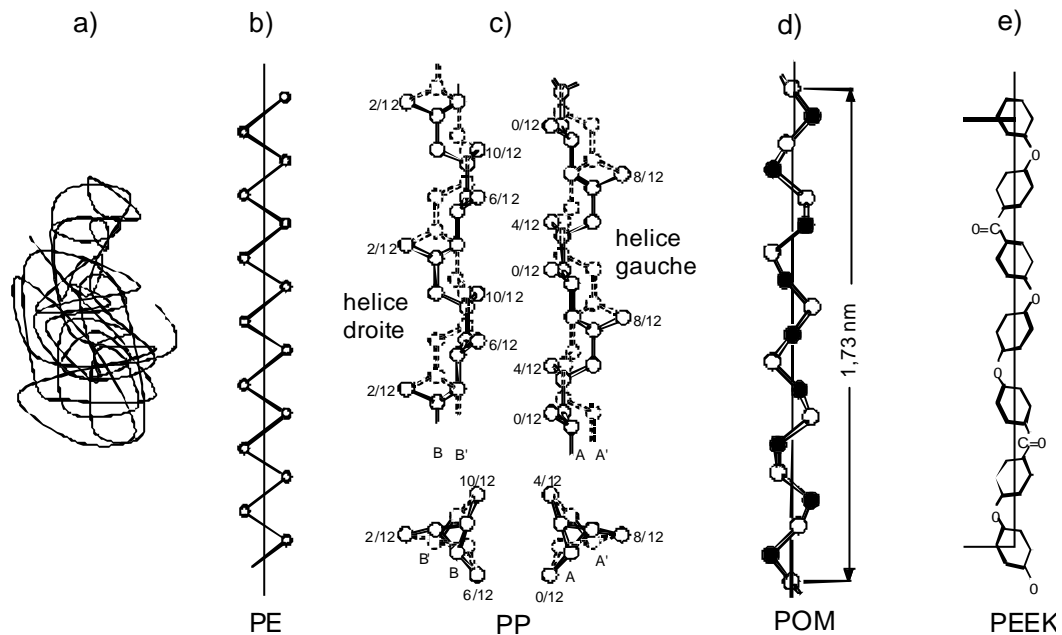


Figure 4.5 : Structures d'équilibre de chaînes isolées : a) Pelote statistique ;  
 b) PE : polyéthylène en zig-zag plan ; c) PP : polypropylène en hélice  
 d) POM : poly(oxyméthylène) en hélice ; e) PEEK : poly(éther éther cétone) en zig-zag plan

#### 4.4 - Configuration des chaînes

Dans le cas des molécules  $\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} \right]_n$  on désigne ainsi la disposition des radicaux R fixés sur la chaîne carbonée. Considérons à titre d'exemple, une conformation en zig-zag planaire (Figure 4.6).

\* *Polymère Isotactique* : Lorsque le radical R est toujours du même côté du plan zig-zag.

\* *Polymère Syndiotactique* : Lorsque le radical R est situé alternativement de part et d'autre du plan zig-zag.

\* *Polymère Atactique* : Lorsque le radical R est réparti aléatoirement de part et d'autre du plan zig-zag.

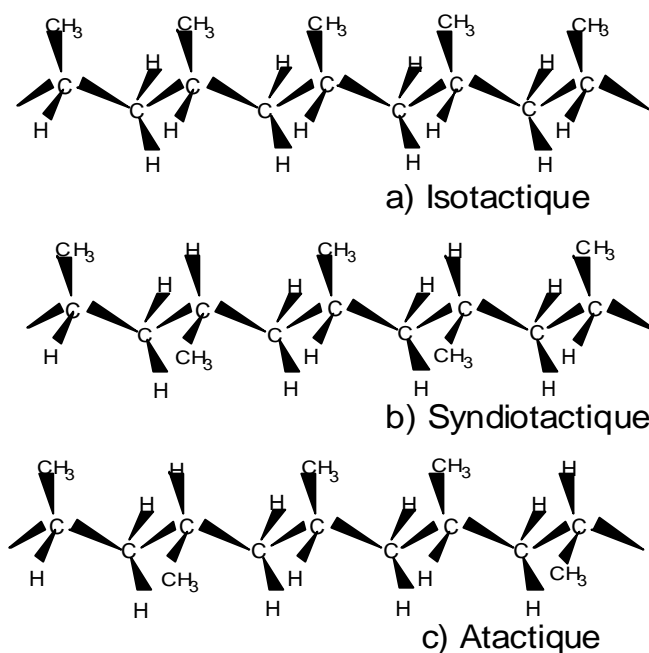


Figure 4.6 : Différentes configurations du Polypropylène

## 4.5 Morphologies

Après avoir examiné le motif monomère, d'ordre de grandeur de la dimension comprise entre 0,2 et 1 nm, et la chaîne macromoléculaire (de quelques dizaines à quelques milliers de nm), nous passons aux structures "supermoléculaires" qui englobent plusieurs chaînes de taille variant de 10 nm (épaisseur d'une lamelle cristalline) à 1 mm (diamètre d'un sphérolite).

#### 4.5.1 - Polymères amorphes

La structure des polymères amorphes est comparable à celle des liquides, caractérisée par l'absence d'ordre moléculaire à grande distance. Les chaînes macromoléculaires ont une conformation de pelotes statistique (désordonnées et enchevêtrées). A l'état solide, elles ont la même conformation qu'à l'état liquide ou caoutchoutique. Le tableau 4.4 donne quelques polymères amorphes (le polystyrène et le polychlorure de vinyle peuvent aussi exister à l'état semi-cristallin).

Les polymères amorphes se distinguent des polymères semi-cristallins par une bonne transparence, une forte rigidité, un faible retrait. En revanche, ils sont perméables pour la vapeur d'eau et certains gaz, et montrent un vieillissement physique plus marqué.

Tableau 4.4 : Exemple de polymères amorphes

Polymère	Abréviation	Formule
Polyméthacrylate de méthyle	PMMA	$\begin{array}{c} \text{CO-OCH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Polycarbonate	PC	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Polystyrène	PS	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
Polychlorure de vinyle	PVC	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{Cl} \end{array}$

#### 4.5.2 - Polymères semi-cristallins

Lorsqu'un certain nombre de conditions favorables sont réunies, régularité structurale, présence de germes, refroidissement lent après la fusion, l'orientation, les polymères peuvent donner lieu à une cristallisation partielle caractérisée par une organisation locale de chaînes parallèlement les unes aux autres et liées par les forces intermoléculaires de Van-Der-Waals. Ils se présentent alors sous la forme d'une suspension de particules cristallines "Les cristallites ou lamelles cristallines" dans une matrice amorphe. Les deux phases sont liées entre elles car certaines macromolécules ont des segments dans différentes lamelles cristallines et d'autres segments dans la phase amorphe (Figure 4.8).

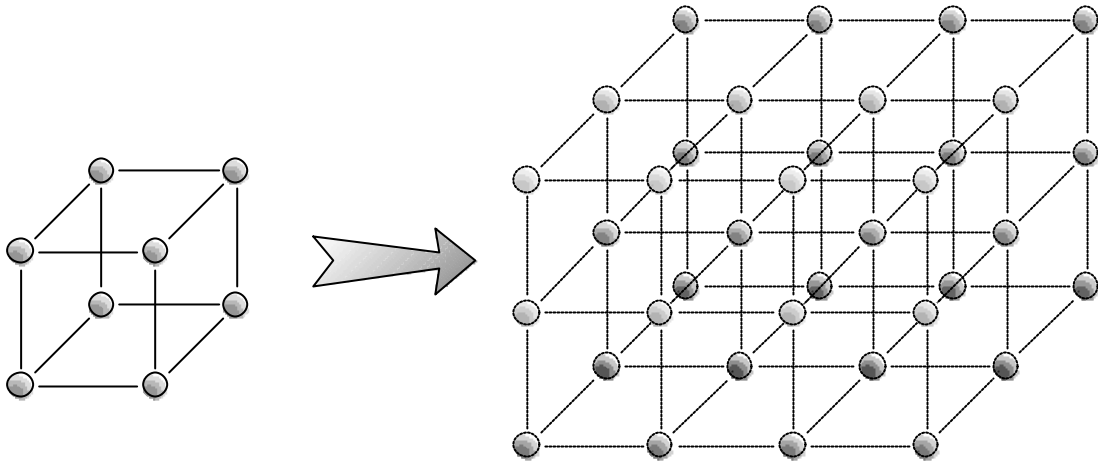


Figure 4.7 : Structure cristalline dans le cas de matériaux métalliques

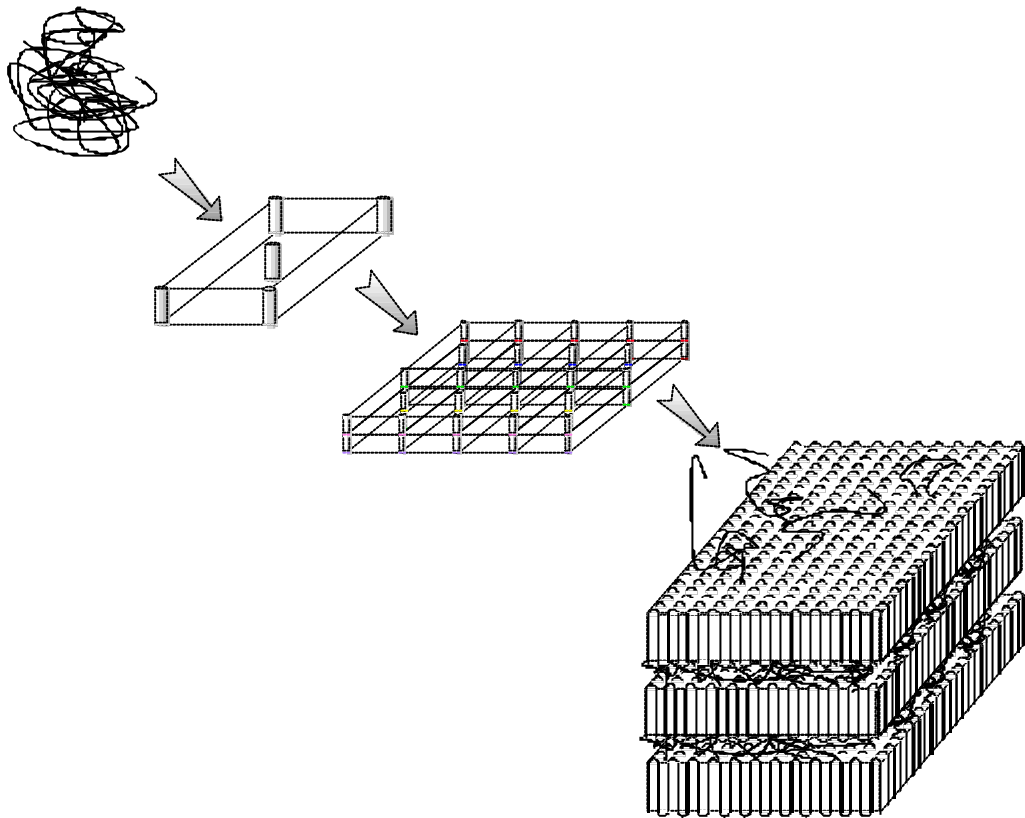


Figure 4.8 : Formation de la structure semi-cristalline dans les polymères.

Dans certains cas, refroidissement lent, les cristallites peuvent s'organiser en "Superstructures" à symétrie radiale, *Les Sphérolites*, (figure 4.9) dont le diamètre peut atteindre quelques dixièmes de millimètre. La description des structures cristallines des polymères est faite par diffraction des rayons X et le vocabulaire de la cristallographie conventionnelle.

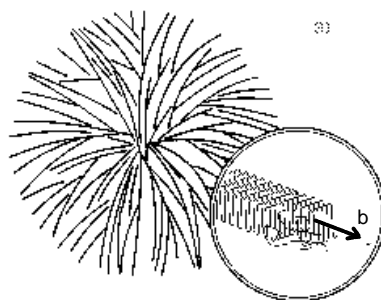


Figure 4.9 : Illustrations schématiques de la morphologie sphérolitique avec une représentation d'une lamelle à chaînes repliées

Un paramètre important pour la caractérisation des polymères semi-cristallins est le taux de cristallinité  $X_c$  qui est la fraction molaire des unités monomères présentes dans la phase cristalline ou la fraction massique constituant la phase cristalline.

Le tableau 4.5 donne les principaux polymères semi-cristallins avec la structure cristalline, la température de fusion, le taux maximal de cristallinité qu'ils peuvent atteindre et les masses volumiques du matériau à l'état amorphe et à l'état 100 % cristallin.

Tableau 4.5 : Principaux polymères semi-cristallins

Matériau	Taux maximal de cristallinité (%)	Structure cristalline	Masse volumique de la phase amorphe (g/cm <sup>3</sup> )	Masse volumique de la phase cristalline (g/cm <sup>3</sup> )	Température de fusion (°C)
PEHD	80	orthorhombique	0,85	1	135 - 140
PEBD	50	orthorhombique	0,85	1	120 - 130
PP	70	monoclinique	0,85	0,94	170 - 176
PA 6	35	monoclinique	1,1	1,23	226 - 230
PA 6-6	70	triclinique	1,09	1,24	264 - 269
PET	50	triclinique	1,33	1,46	250 - 258
PTFE	80	triclinique		2,35	326 - 330
POM	80	hexagonale	1,25	1,51	180 - 185
PEEK	40	orthorhombique	1,26	1,4	332 - 336

La vitesse de refroidissement du polymère fondu a une influence aussi sur la taille des lamelles cristallines qui a son tour a une grande influence sur le comportement mécanique des polymères semi-cristallins. Dans des pièces massives (épaisseur > 1 mm) on peut s'attendre à une hétérogénéité plus ou moins marquée de la distribution spatiale des tailles des cristallites et taux de cristallinité. Un refroidissement plus rapide en surface qu'au coeur, en raison de la faible conductivité thermique des polymères, conduit à la formation de peaux très différentes des zones internes sur le plan morphologique.

## 4.6 - Méthodes d'étude de la cristallinité

### 4.6.1 - Mesure de densité

Les zones cristallines sont plus denses (plus compactes) que les zones amorphes. Il existe une relation linéaire, pour un polymère semi-cristallin, entre la masse volumique et le taux de cristallinité :

$$X_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \times \frac{\rho_c}{\rho}$$

où  $\rho$ ,  $\rho_a$  et  $\rho_c$  sont les masses volumiques respectivement du matériau semi-cristallin, de la phase amorphe et de la phase cristalline. La mesure de la densité permet donc d'avoir directement le taux de cristallinité.

### 4.6.2 - Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle consiste à mesurer le dégagement ou l'absorption de chaleur par un échantillon placé dans un four à température programmée. On peut donc connaître l'énergie échangée par l'échantillon avec le milieu extérieur au cours de la fusion ou de la cristallisation ou autre transformation de phase. La courbe obtenue est appelée thermogramme (figure 4.10).

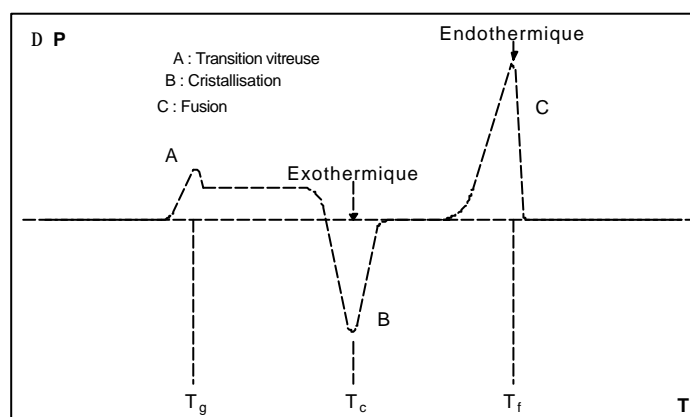


Figure 4.10 : Exemple de thermogramme obtenu par Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

La fusion des lamelles cristallines se traduit par un pic endothermique. La position du pic permet de localiser la température de fusion et sa surface, mesurée à partir d'une ligne de base tangente au thermogramme, est proportionnelle à  $\Delta H$ , l'énergie absorbée par la transformation, exprimée en joules par gramme (figure 4.11). Pour un échantillon amorphe on a  $\Delta H = 0$ , pour un échantillon 100 % cristallin on a  $\Delta H = H_c$  et pour un échantillon semi-cristallin on a :



$$X_c = \frac{\Delta H}{H_c}$$

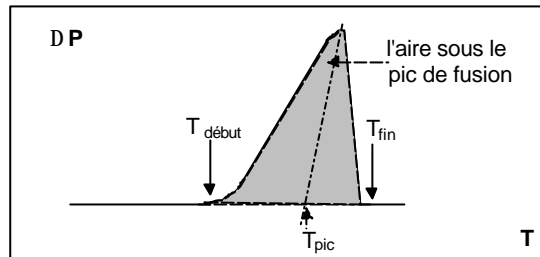


Figure 4.11 : Les différents paramètres d'un pic de fusion ou de cristallisation

#### 4.6.3 - Diffraction des rayons X

Le diagramme de diffraction X d'un polymère semi-cristallin est composé par un pic de diffraction de la phase cristalline et d'un pic de diffusion de la phase amorphe (Figure 4.12). Du diffractogramme on déduit :

- le taux de cristallinité lié à la surface du pic de la phase cristalline
- les perfection et les tailles des lamelles cristallines en mesurant la largeur des pics
- la présence de plusieurs phases cristallines ou de plusieurs matériaux différents.

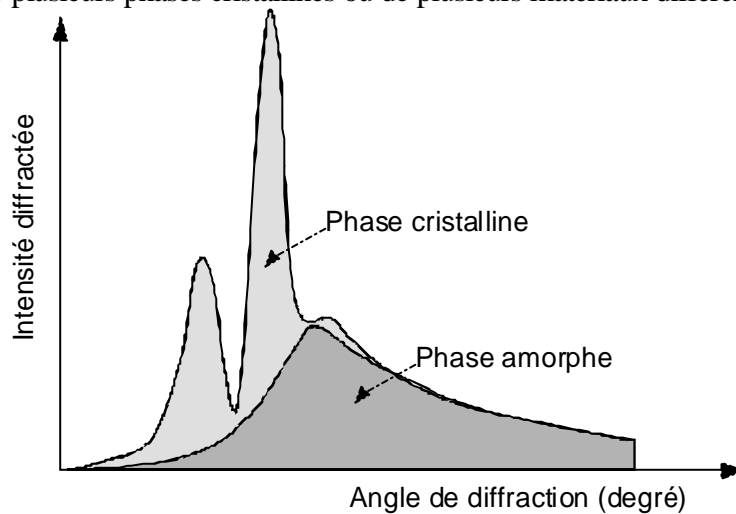


Figure 4.12 : Diagramme de diffraction X d'un polymère semi-cristallin (Polyéthylène)

## 4.7 - Les transitions de phase dans les polymères

### 4.7.1 - La transition vitreuse

La transition vitreuse a lieu dans les polymères linéaires amorphes et dans la phase amorphe des polymères semi-cristallins. Elle correspond au passage de la phase amorphe de l'état vitreux, caractérisé par un nombre faible de rotations autour des liaisons covalentes sur la chaîne macromoléculaire, à l'état caoutchoutique où on a un très grand nombre de rotations possibles autour des liaisons covalentes sur une même chaîne macromoléculaire (figure 4.13). La transition vitreuse a lieu à une température donnée, température de transition vitreuse  $T_g$ , propre pour chaque polymère. Le tableau 4.6 donne les températures de transition vitreuse et de fusion cristalline des principaux polymères.

La transition vitreuse est une transition du second ordre. Au voisinage de la température de transition vitreuse, les propriétés physiques et mécaniques varient brutalement. L'allure typique de la variation du module d'élasticité en fonction de la température, dans le cas d'un polymère amorphe, est illustrée dans la figure 4.14. Le volume spécifique du polymère augmente avec la température. Pour des températures inférieures à  $T_g$ , la variation est moins importante que celle observée au-dessus de la transition vitreuse (voir figure 4.15).

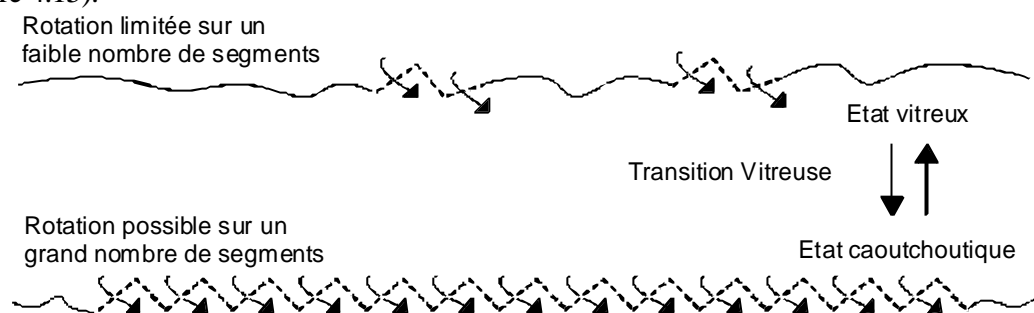


Figure 4.13 : Schématisation d'une transition vitreuse

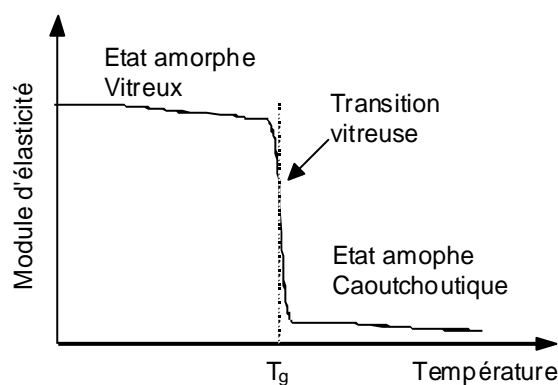


Figure 4.14 : Variation du module d'élasticité en fonction de la température dans le cas d'un polymère amorphe

Tableau 4.6 : Températures de transition vitreuse et de fusion cristalline

Matériau	Abréviation	Température de transition vitreuse $T_g$ (°C)	Température de fusion cristalline $T_m$ (°C)
Polyméthacrylate de méthyle	PMMA	105	-

Polycarbonate	PC	149	225
Polystyrène	PS	100	230
Polychlorure de vinyle	PVC	80	-
Polyéthylène	PE	- 20	135
Polypropylène	PP	5	170
Polyamide 6-6	PA 6-6	60	264
Polyéthylène téréphtalate	PET	67	250
Polytétrafluoroéthylène	PTFE	123	326
Poly(oxyméthylène)	POM	- 50	180
Poly(éther éther cétone)	PEEK	155	332

#### 4.7.2 - La fusion et la cristallisation

Dans les polymères semi-cristallins, en plus des transitions de la phase amorphe, se superposent celles propres à la phase cristalline : la fusion ou la cristallisation et dans certains cas les transformations entre différentes formes cristallines. La fusion correspond à la destruction des lamelles cristalline (destruction de l'ordre) au cours d'un chauffage et la cristallisation correspond la formation des lamelles cristallines (création d'un ordre) à partir d'un état amorphe caoutchoutique (au cours d'un chauffage ou d'un refroidissement) ou à partir d'un état fondu (au cours d'un refroidissement). Les températures de fusion cristalline des principaux polymères sont données dans le tableau 4.6.

Au cours de la fusion cristalline, contrairement à la transition vitreuse, le volume spécifique du polymère varie brutalement au niveau de la température de fusion. Les variations du volume spécifique en fonction de la température pour un polymère amorphe et un polymère semi-cristallin sont illustrées par la figure 4.15.

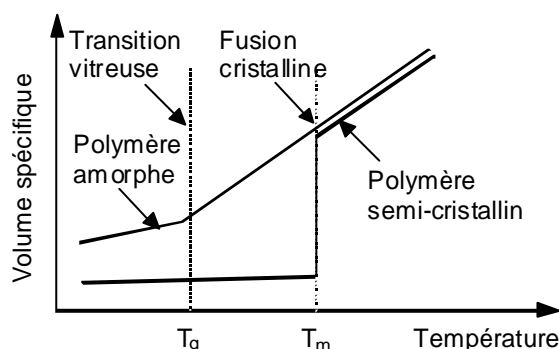


Figure 4.15 : Variation du volume spécifique fonction de la température pour un polymère amorphe et un polymère semi-cristallin

## 5 - PROPRIETES PHYSIQUES ET MECANIQUES DES POLYMERES

### 5.1 - Propriétés optiques

#### 5.1.1 - Coloration

La majorité des polymères purs sont généralement incolores en couches minces. Leur spectre de transmission est horizontal dans le domaine du visible. En présence de structure conjuguées dans le motif ou après le début d'une dégradation thermique, une absorption peut apparaître dans le domaine du violet et le polymère a une coloration jaune ou brune.

### 5.1.2 - Transparence

La morphologie a une influence directe sur la transparence. En effet un polymère amorphe, caractérisé par l'absence de morphologie (absence d'ordre), est généralement transparent et un polymère semi-cristallin, dont lequel on a une morphologie plus ordonnée, est translucide voir opaque selon le taux de cristallinité.

L'existence d'une morphologie entraîne l'existence de domaines ayant des indices de réfraction différents, donc réfractant et diffusant la lumière. Le trajet optique des rayons lumineux est donc augmenté et l'intensité des rayons émergents diminue (figure 5.1).

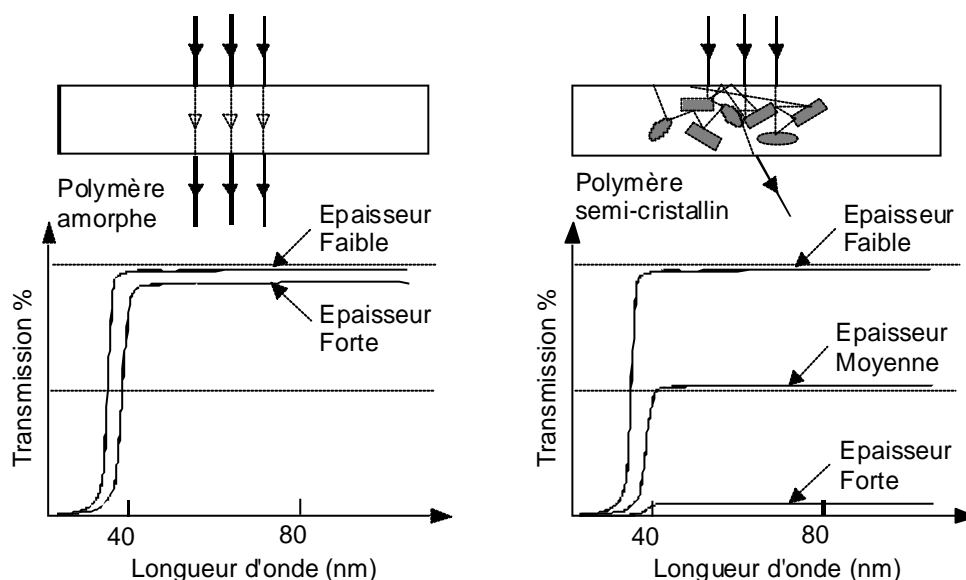


Figure 5.1 : Spectre de transmission

L'opacification des polymères transparents est généralement faite par l'adjonction de pigments, de charges et de colorants.

## 5.2 - Propriétés thermiques

### 5.2.1 - Coefficient de dilatation

Rappelons que le volume spécifique des polymères amorphes varie brutalement au niveau de la transition vitreuse et que cette variation est plus importante au niveau de la cristallisation dans le cas des polymères semi-cristallins, ce qui entraîne un fort retrait de ces matériaux au cours du refroidissement. Dans le tableau 5.1 on trouve quelques valeurs du coefficient de dilatation linéaire et du taux de retrait des polymères industriels les plus courants.

### 5.2.2 - Conductivité thermique

Les polymères sont généralement de bons isolants thermiques. Comparés aux métaux, ils ont une conductivité thermique entre 130 et 500 fois plus faibles. La conductivité calorifique et la chaleur spécifiques des polymères industriels, les plus courants, sont données dans le tableau ci-dessous.

Tableau 5.1 : Coefficient de dilatation linéaire, taux de retrait, conductivité calorifique et chaleur spécifique des polymères industriels les plus courants

Matériau	Coefficient de dilatation linéaire ( $10^{-6}.K^{-1}$ )	Taux de retrait (%)	Conductivité calorifique $10^{-4}\mu th/cm/s/^{\circ}C$	Conductibilité thermique $W/m^{\circ}C$	Chaleur spécifique ( $\mu th/g/^{\circ}C$ )
Polyméthacrylate de méthyle	50 - 90	$\approx 0$	4 - 6	0,19	0,35
Polycarbonate	70	0,2	4,6	0,2	0,30
Polystyrène	60 - 80	0,1 - 0,9	2,5 - 3,3	0,16	0,32
Polychlorure de vinyle	50 - 180	0,1 - 3	3 - 7	0,16	0,2 - 0,3
Polyéthylène	110 - 130	2 - 4	8	0,45 - 0,50	0,54
Polypropylène	110	1 - 2,5	6	0,15	0,4
Polyamide 6-6	100 - 150	1,5	6	0,25	0,40
Polyéthylène téréphtalate	110	1 - 2		0,29	0,30
Polytétrafluoroéthylène	100	0,2	6	0,2	0,25
Poly(oxyméthylène)	80	2	5,5	0,31	0,35
Fer	11 - 12		1300	52	0,1

### 5.3 - Propriétés électriques

#### 5.3.1 - Constante diélectrique

La constante diélectrique des polymères est directement liée à la polarisation molaire caractéristique du groupement chimique. La présence de charges et d'adjuvants peut faire varier les propriétés électrique d'un polymère.

#### 5.3.2 - Rigidité diélectrique

La rigidité diélectrique caractérise l'aptitude d'un matériau à supporter des tensions élevées sans perforation. C'est le rapport de la tension minimale conduisant à une perforation sur l'épaisseur du matériau, exprimée en KV/cm. Dans le cas des polymères on trouve généralement des valeurs comprises entre 150 et 500 KV/cm. Les polymères halogénés ont des valeurs plutôt hautes alors que celles des polymères aromatiques sont faibles.

### 5.3.3 - Résistivité volumique

La résistivité volumique caractérise le pouvoir isolant du matériau. Elle est corrélée avec la constante diélectrique, elle est exprimée en  $\Omega\text{cm}$  et elle est fortement diminuée par le taux d'hygrométrie. Dans le tableau 5.2 sont données les valeurs de la résistivité transversale et de la constante diélectrique de quelques polymères.

Tableau 5.2 : Résistivité transversale et Constante diélectrique de quelques polymères

Matériau		Constante diélectrique	Résistivité transversale ( $\Omega\text{cm}$ )
Polycarbonate	PC	2,9	$2 \cdot 10^{16}$
Polystyrène	PS	2,6	$5 \cdot 10^{16}$
Polychlorure de vinyle	PVC	2,8	$10^{16}$
Polyéthylène	PE	2,3	$> 10^{16}$
Polypropylène	PP	2,2	$10^{16}$
Polyamide 6-6	PA 6-6	4,0	$10^{15}$
Polyéthylène téréphthalate	PET	3,0	$10^{16}$
Polytétrafluoroéthylène	PTFE	2,1	$> 10^{18}$
Poly(oxyméthylène)	POM	3,1	$10^{15}$

## 5.4 - Propriétés mécaniques des polymères

### 5.4.1 - Comportement en Traction

L'essai le plus courant permettant de déterminer le comportement mécanique d'un matériau est l'essai de traction. Il consiste à exercer une force de traction sur une éprouvette de dimensions standardisées, jusqu'à la rupture en suivant une procédure de mise en charge à vitesse de déformation constante. Au cours de l'essai, la force appliquée à l'éprouvette et son allongement progressif sont enregistrés et la courbe contrainte - déformation est déduite en tenant compte de la géométrie initiale de l'éprouvette (figure 5.2).

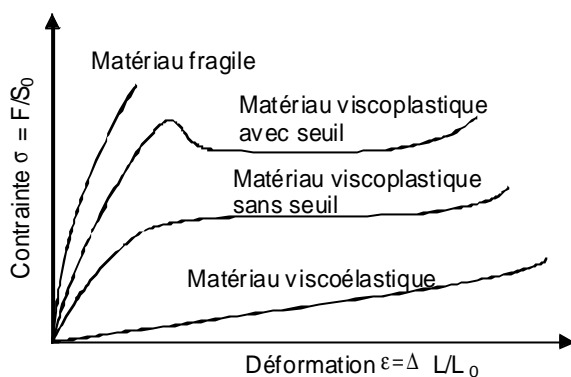


Figure 5.2 : comportements types des polymères

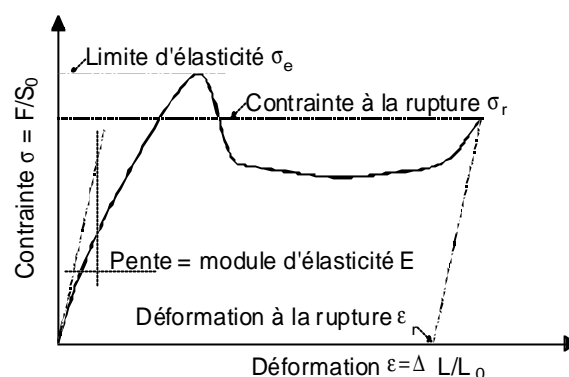


Figure 5.3 : grandeurs caractéristiques d'un essai de traction

A partir de la courbe contrainte - déformation et de la géométrie de l'éprouvette on détermine les grandeurs caractéristiques suivantes :

\* *Le module d'élasticité  $E$*  : C'est la pente de la partie élastique (linéaire) de la courbe contrainte - déformation. Il caractérise la rigidité du matériau. Dans le cas des polymères, il n'y a pas souvent, comme pour les métaux, une partie linéaire au début de la courbe, dans ce cas le module d'élasticité est défini par pente de la tangente à l'origine de la courbe (figure 5.3).

\* *La contrainte au seuil d'écoulement  $\sigma_e$*  : C'est le rapport de la force par la section initiale de l'éprouvette, au début de la déformation plastique des polymères (au début de la striction). On se sert généralement de cette contrainte comme limite d'élasticité (la contrainte à partir de laquelle on a une déformation viscoplastique du matériau) (figure 5.3).

\* *La contrainte de rupture  $\sigma_r$*  : C'est le rapport de la force au moment de la rupture sur la section initiale de l'éprouvette.

\* *La déformation plastique à la rupture  $\epsilon_r$*  : Elle correspond à la déformation plastique nominale au moment de la rupture en traction de l'éprouvette. Elle représente une des grandeurs caractéristiques de la ductilité (figure 5.3).

#### 5.4.2 - Comportement en flexion

Le second essai permettant de déterminer le comportement mécanique des polymères est l'essai de flexion. Il consiste à déformer en flexion, sous des conditions précises (vitesse, température, humidité...), une éprouvette rectangulaire moulé ou découpé dans des plaques polymères. L'éprouvette testée repose sur deux appuis et est fléchée en son centre. Du résultat de l'essai on détermine :

- \* Le module d'élasticité en flexion
- \* La contrainte maximale de flexion
- \* La contrainte pour une flèche conventionnelle
- \* La contrainte à la rupture
- \* La flèche à la rupture

Les principales caractéristiques mécaniques de quelques polymères industriels sont données dans le tableau 5.3

Tableau 5.3 : Caractéristiques mécaniques des polymères

Polymère	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$E_T(\text{MPa})$	$\sigma_{eT}(\text{MPa})$	$\epsilon_{eT}(\%)$	$\sigma_{rT}(\text{MPa})$	$\epsilon_{rT}(\%)$	$E_F(\text{MPa})$	$R_c(\text{mJ/mm}^2)$
PEHD	0,955	1200	28	15	35	1000	1500	60-200
PEBD	0,910	500	15	-	12	600	400	350-1000
PP	0,91	1300	35-40	-	20-40	150-600	1300	-
PVC rigid	1,38	2400	-	-	50	10-50	2000	-
PVC soup	1,3-1,7	-	-	-	10-20	200-500	-	-
PS	1,045	3000	-	-	41	4	3100	180
PS choc	1,040	2200			27	35-50	2000	550
PMMA	1,18	3300	-	-	60-70	4	3200	10-20
PC	1,24	2450	60	-	67	110	2400	>1000
PTFE	2,16	350-750	-	-	20-40	250-500	300-500	B
POM	1,41	3700	40-60	12	70-53	60-70	2900	7-12
PA 6	1,14	2000	52	20	70	50	2200	100-150
PA 66	1,14	2300	83	5	83	60	2800	158
PET	1,39	2500	60	90	-	-	-	-
EPOXY	1,1-1,5	2500	-	-	15-70	3-5	-	1-5
+ Fibre V.	1,6-2	2000			70-200	4	2500	55



### 5.4.3 - Evolution des propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des polymères varient sensiblement avec la température, le taux de cristallinité, le poids moléculaire et la vitesse de déformation.

\* *Influence du poids moléculaire* : Le poids moléculaire influence le degré d'enchevêtrement dans la zone amorphe et la liaison lamelles cristallines - phase amorphe. De grande chaînes macromoléculaires peuvent participer à différentes lamelles voir même à différents sphérolites assurant ainsi une liaison intercristallites. La figure 5.4 montre une augmentation de la résistance à la rupture avec le poids moléculaire.

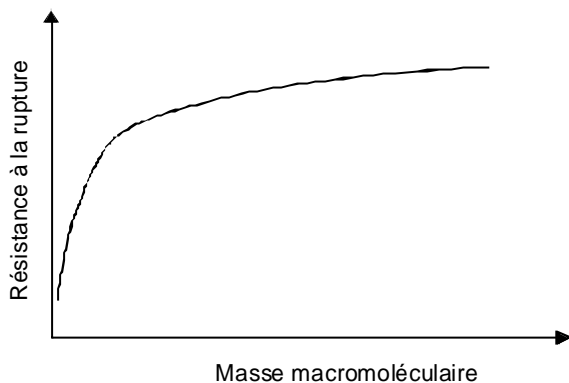


Figure 5.4 : Evolution de la résistance à la rupture en fonction de la masse moléculaire.

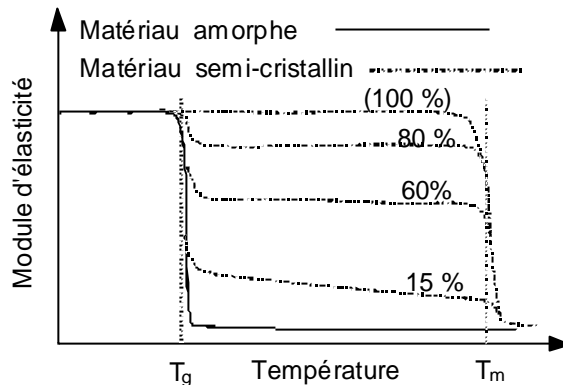


Figure 5.5 : Influence de la température sur le module d'élasticité des polymères

\* *Influence de la température* : La température de la transition vitreuse a une importance primordiale. Au-dessous de celle-ci la phase amorphe est à l'état vitreux et les macromolécules sont peu déformables. Au-dessus, les mouvements de chaînes permettent des déformations plus faciles et plus importantes. La figure 5.5 illustre l'évolution du module d'élasticité en fonction de la température. Pour un polymère amorphe, la chute du module peut atteindre un rapport 10 à 1000 au niveau de la température de la transition vitreuse. L'évolution du comportement mécanique en traction des polymères à différentes températures est illustré à la figure 5.3.

\* *Influence du taux de cristallinité* : Dans les polymères semi-cristallins l'importance de la phase amorphe diminue avec le taux de cristallinité, d'où les effets du passage à la température de la transition vitreuse sont réduits. La figure 5.5 montre l'évolution du module d'élasticité en fonction de la température pour un polymère semi-cristallin.

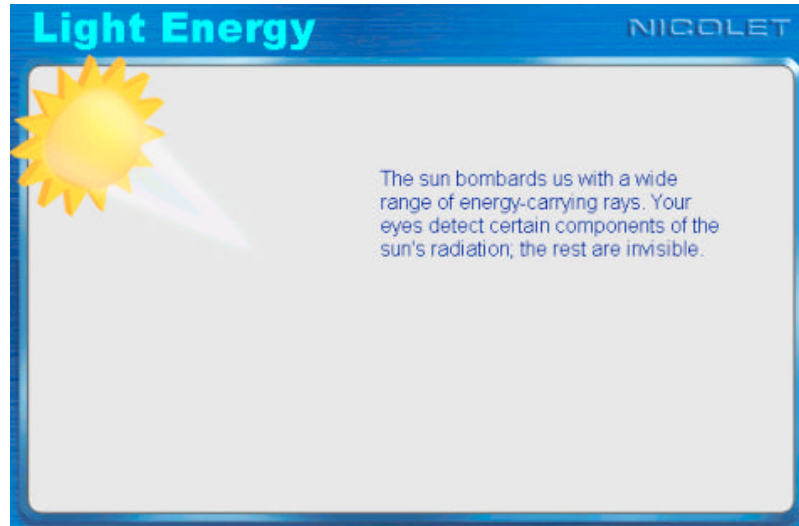
\* *Influence de la vitesse de déformation* : A une température constante, une vitesse de déformation faible permet d'avoir une déformation macromoléculaire plus facile qu'à une vitesse forte. Le module d'élasticité augmente avec la vitesse de déformation alors que la déformation à la rupture diminue.

## 6 - LES DIFFERENTS POLYMERES INDUSTRIELS : PROPRIETES, MISE EN OEUVRE ET APPLICATIONS

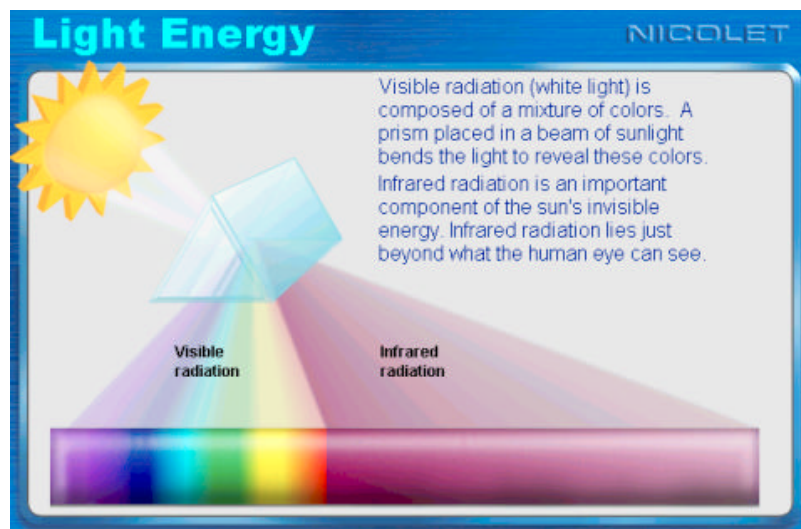
Pour les propriétés, la mise en oeuvre et les différentes applications des polymères industriels nous recommandons vivement l'ouvrage de J.P. TROTIGNON, M. PIPERAUD, J. VERDU et A. DOBRACZYNSKI : *Précis de Matières Plastiques, Structure, Propriétés, Mise en œuvre et Normalisation*, Ed. Nathan - Afnor, Paris 1994.

- 1) Les Polyoléfines
- 2) Les Polychlorures de vinyles et leurs dérivés (PVC)
- 3) Les styréniques
- 4) Les polyacryliques
- 5) les polymères fluorés
- 6) les polycarbonates
- 7) les polyoxyméthylènes
- 8) Les polyamides
- 9) Les polyépoxydes
- 10) Les silicones

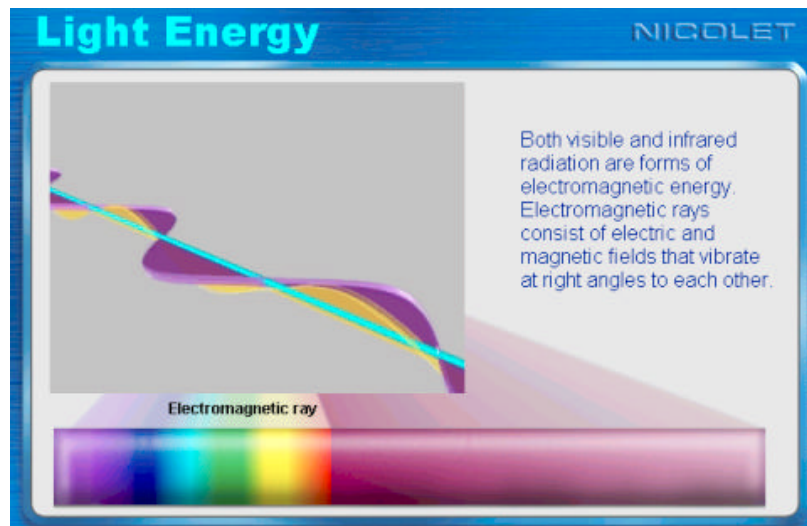
## Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier



1



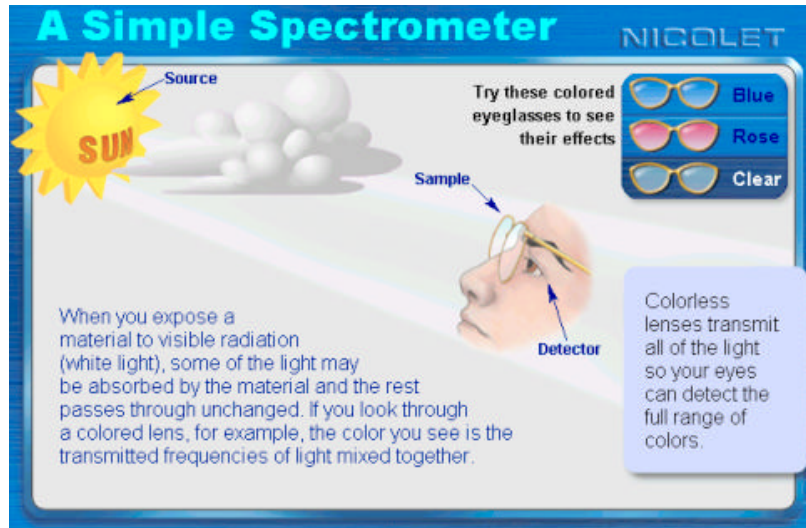
2



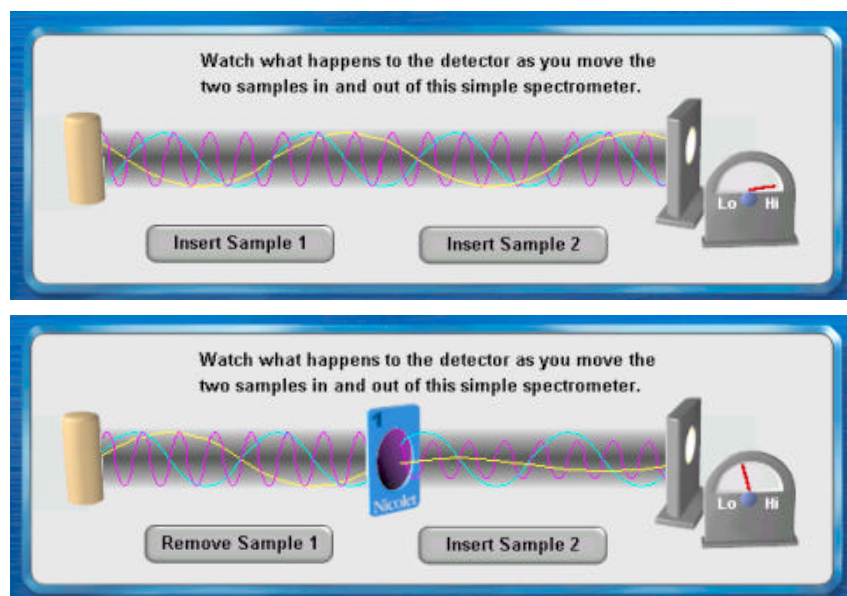
3



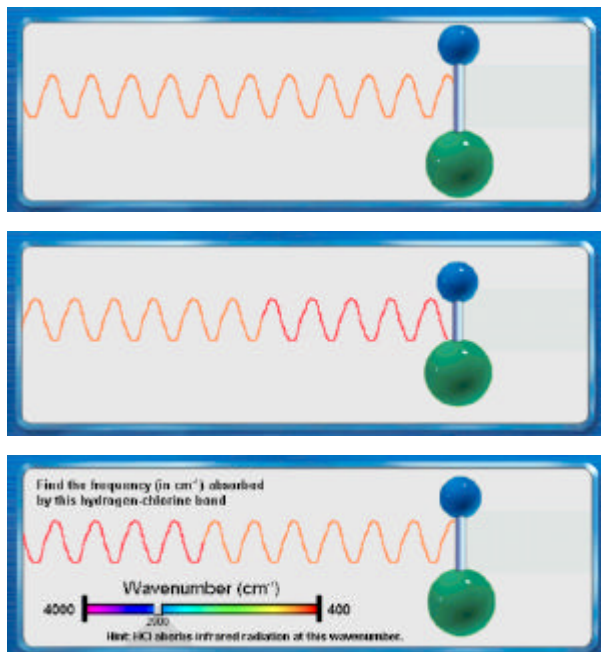
4



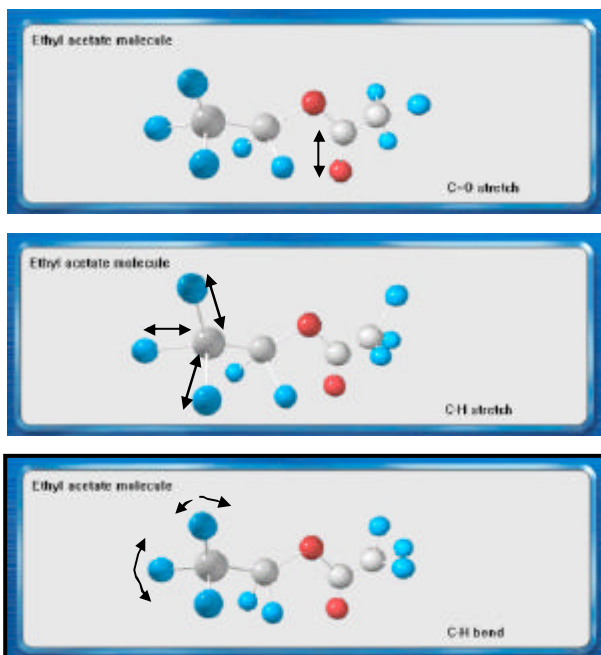
5



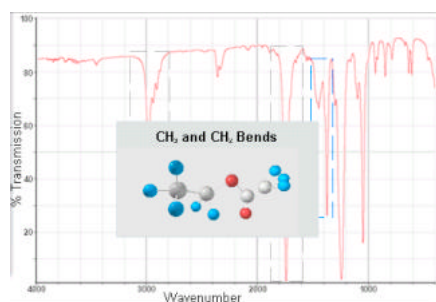
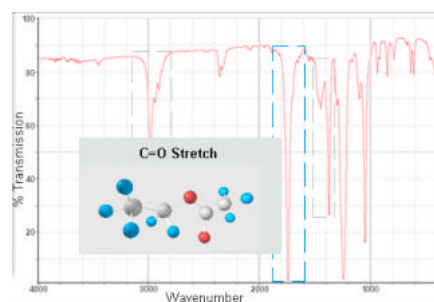
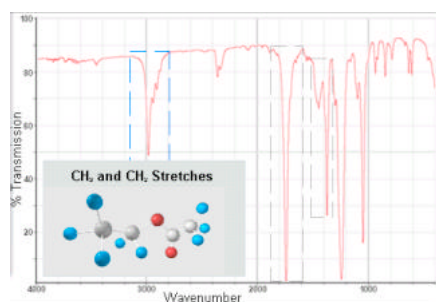
6



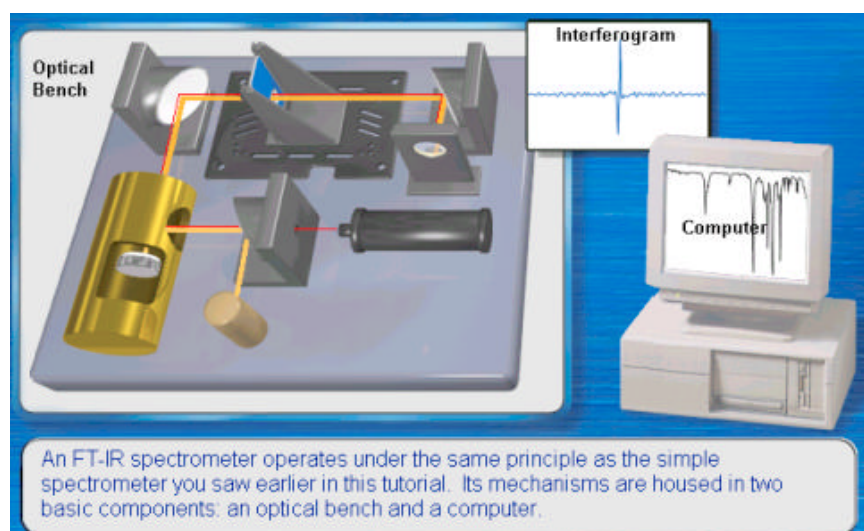
7



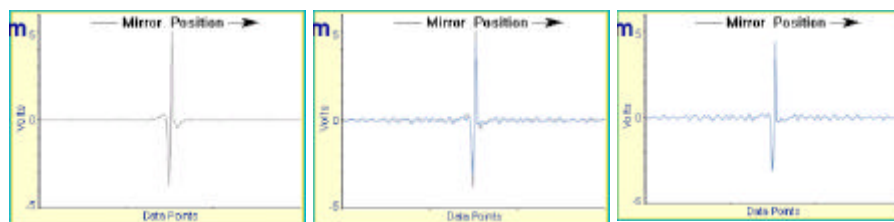
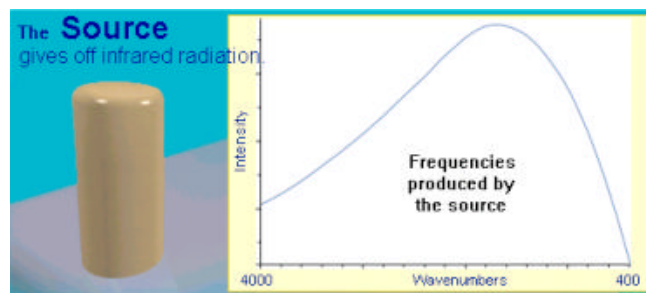
8



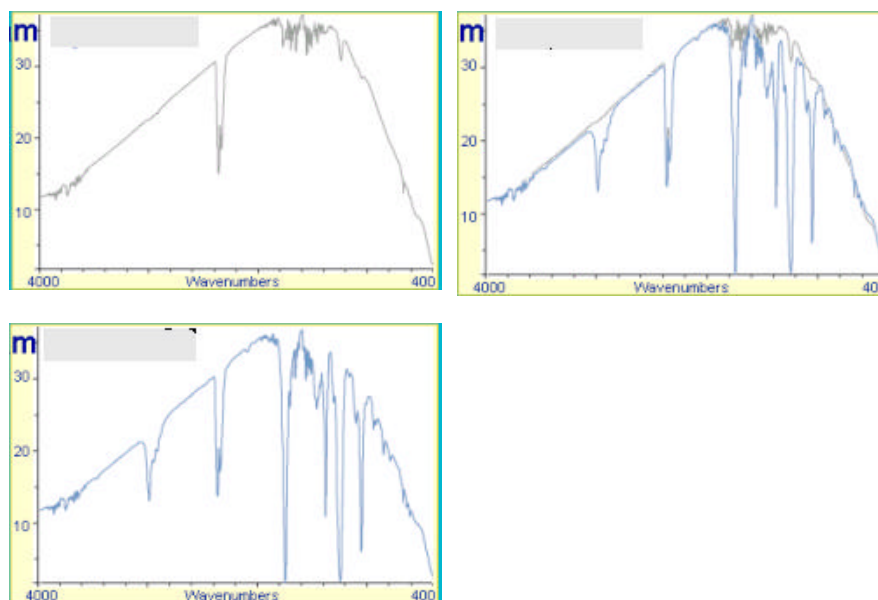
9



10

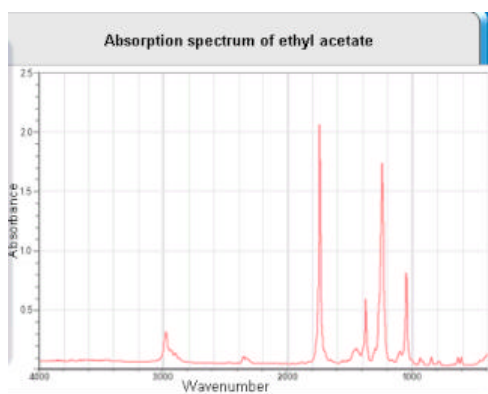
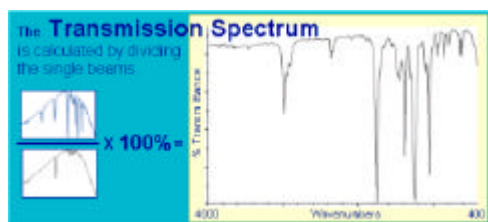


11

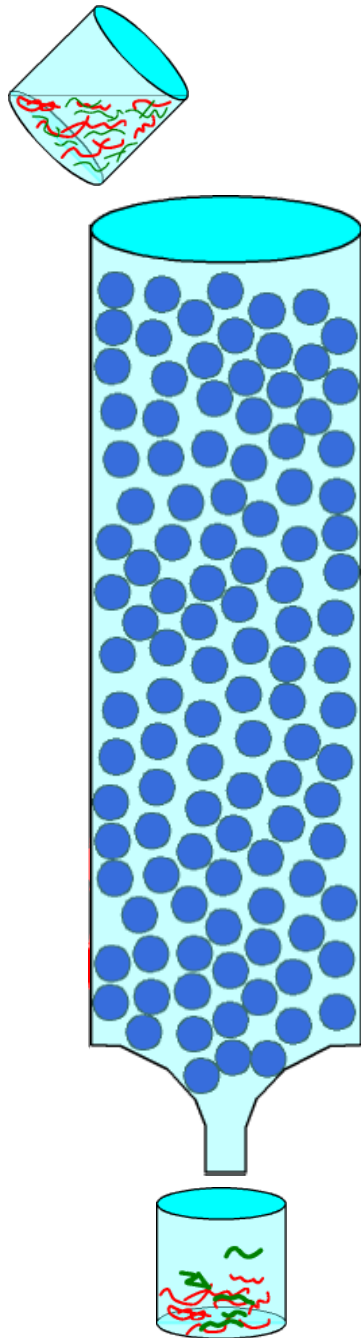


12

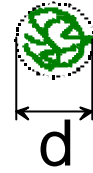




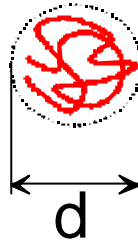
13



Gel avec des cavités de dimension  $D_g$



Chaînes courtes avec  $d < D_g$

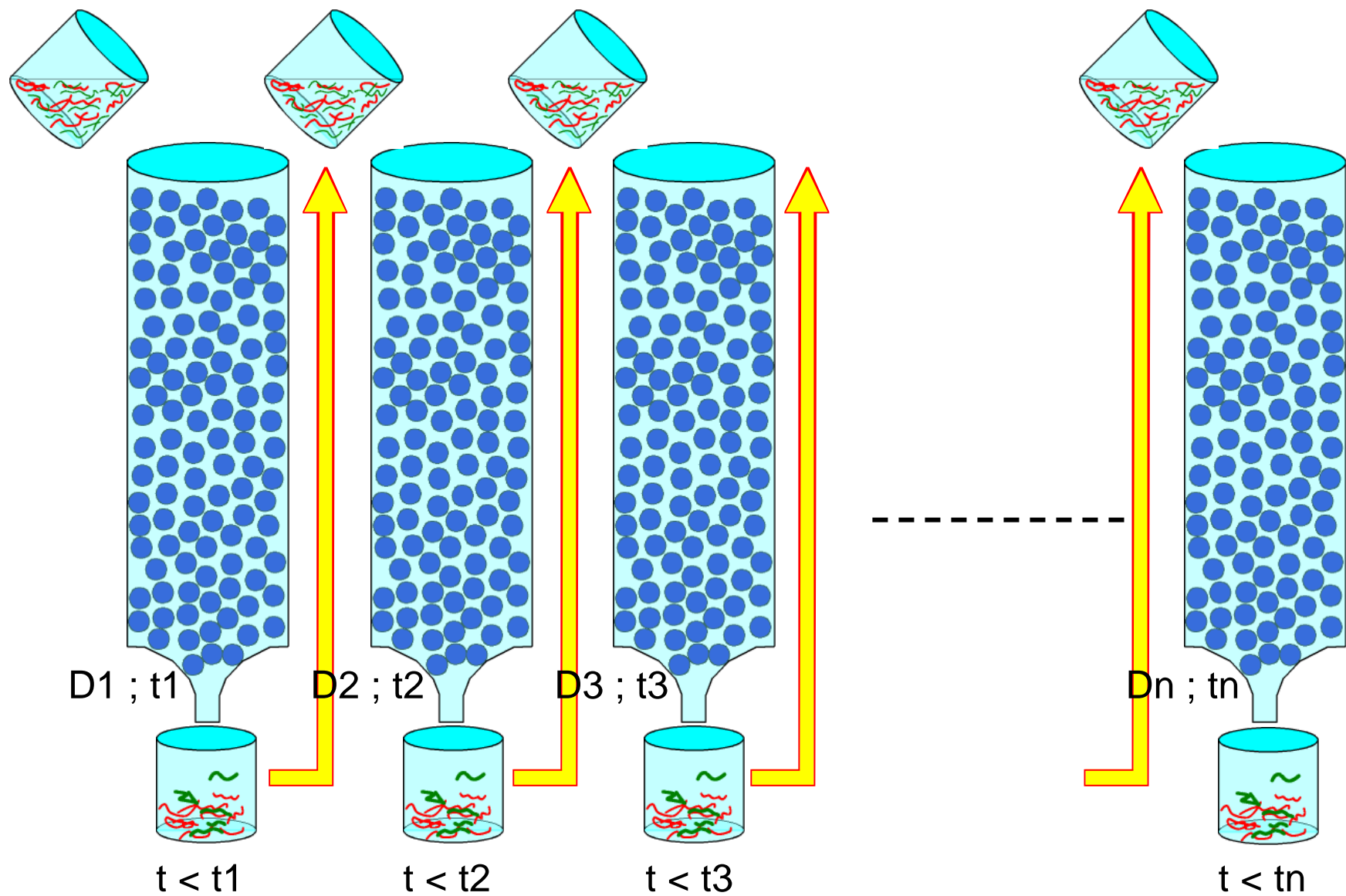


Chaînes longues avec  $d > D_g$

A  $t_1$  on a la sortie des longues chaînes

A  $t_2$  on a la sortie des chaînes courtes

On a  $N_1$  Chaînes dont la taille est supérieure à  $D_g$  et  $N_2$  Chaînes de taille inférieure à  $D_g$



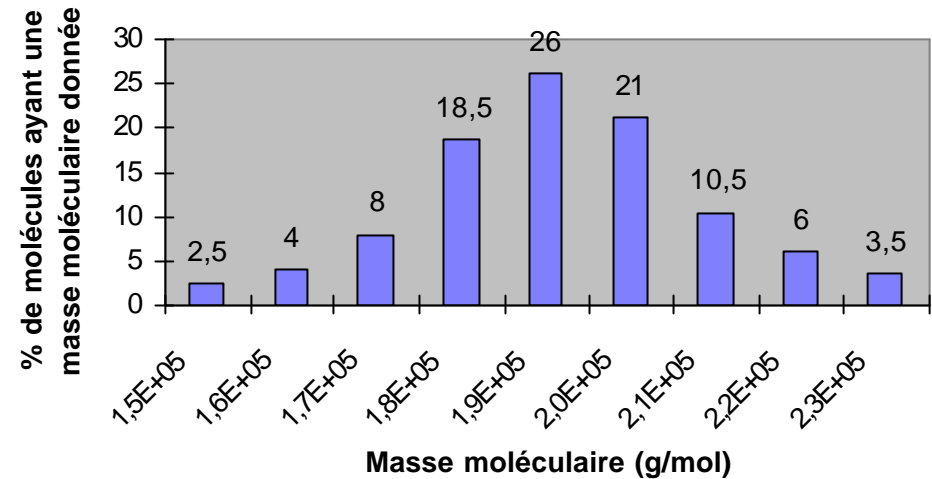
$t > t1$  N1  
 Chaînes  
 avec  $d < D1$

$t > t2$  N2  
 Chaînes avec  
 $D1 < d < D2$

$t > t3$  N3  
 Chaînes avec  
 $D2 < d < D3$

$t > tn$  Nn  
 Chaînes avec  
 $Dn-1 < d < Dn$

Nombre total de chaînes  $N = \sum_{i=1}^n N_i$



Classe	d < D1	D <sub>1</sub> < d < D <sub>2</sub>	D <sub>2</sub> < d < D <sub>3</sub>	D <sub>3</sub> < d < D <sub>4</sub>	D <sub>4</sub> < d < D <sub>5</sub>	D <sub>5</sub> < d < D <sub>6</sub>	D <sub>6</sub> < d < D <sub>7</sub>	D <sub>7</sub> < d < D <sub>8</sub>	D <sub>8</sub> < d < D <sub>9</sub>
M <sub>i</sub>	150 000	160 000	170 000	180 000	190 000	200 000	210 000	220 000	230 000
X <sub>i</sub> (%)	2,5	4	8	18,5	26	21	10,5	6	3,5

Masse macromoléculaire moyenne en nombre

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{N} = \sum_i X_i M_i$$

Masse macromoléculaire moyenne en masse

$$\bar{M}_p = \bar{M}_w = \frac{\sum_i M_i (N_i M_i)}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{N \bar{M}_n} = \frac{\sum_i X_i M_i^2}{\bar{M}_n}$$

## STRUCTURE DES POLYMERES

### Mesure de masse volumique

- La masse volumique donne des informations sur la microstructure et l'arrangement des chaînes dans les polymères.
- Dans le cas des polymères amorphes, la masse volumique permet l'identification des polymères et dans certains cas la quantification de la structure.
- Dans le cas des polymères semi-cristallins, la masse volumique permet de déterminer le taux de cristallinité.
- Soient  $\rho$ ,  $\rho_c$ ,  $\rho_a$  les masses volumiques du polymère respectivement semi-cristallin, 100 % cristallin et totalement amorphe, le taux de cristallinité est :

$$\chi_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

1

## PHYSICO-CHIMIE DES POLYMERES

### Méthodes de caractérisation physico-chimique des polymères

- DENSIMETRIE
  - C'est la mesure de la densité ou de la masse volumique d'un échantillon.
- On accède au taux de cristallinité en volume par la relation :

$$\chi = \frac{d - d_a}{d_c - d_a}$$

- $d_c$  est la densité théorique du polymère 100 % cristallisé (égale à 1.000 g.cm<sup>-3</sup> dans le cas du PEHD)
- $d_a$  est la densité du polymère amorphe (égale à 0.850 g.cm<sup>-3</sup> dans le cas du PEHD)
- $d$  est la densité du polymère semi-cristallin (égale à 0.955 g.cm<sup>-3</sup> dans le cas du PEHD)

2

## PHYSICO-CHIMIE DES POLYMERES

Méthodes de caractérisation physico-chimique des polymères

- **Techniques expérimentales**

- - Colonne à gradient
- - Pesées hydrostatiques
- - Pycnomètre

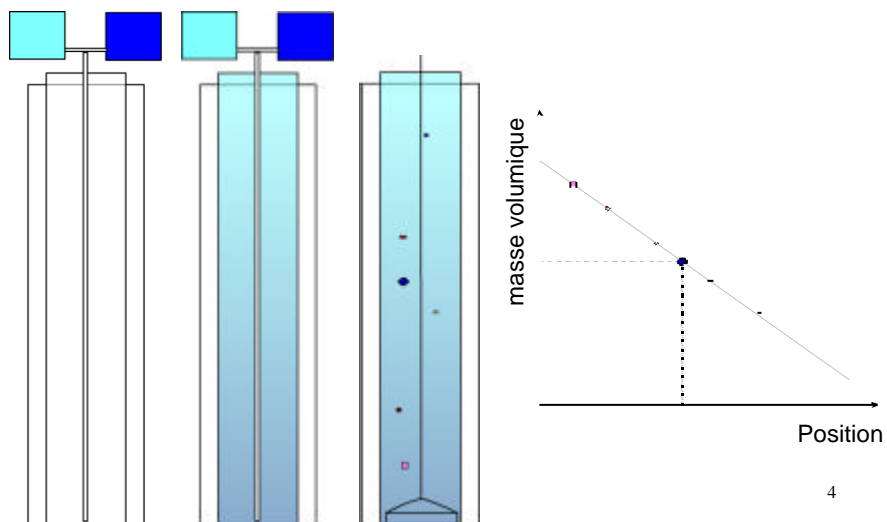
3

## PHYSICO-CHIMIE DES POLYMERES

Méthodes de caractérisation physico-chimique des polymères

- **COLONNE A GRADIENT** Mesure directe de la densité

- **Principe**



4

## PHYSICO-CHIMIE DES POLYMERES

Méthodes de caractérisation physico-chimique des polymères

- **COLONNE A GRADIENT**

- Mesure directe de la densité

- **Principe**

- ● Remplissage du premier erlenmeyer avec une solution A.
  - ● Remplissage du second erlenmeyer avec une solution B telle que  $d_B < d_A$
  - ● Remplissage de la colonne en continu par mélange des deux solutions sous l'action d'un agitateur. Etablissement du gradient de densité.
  - ● Etalonnage de la colonne à l'aide de billes de verre de densités connues.
  - ● Tracé du graphe densité en fonction de la position dans la colonne. L'étalonnage est correct si ce graphe est une droite.

5

## PHYSICO-CHIMIE DES POLYMERES

Méthodes de caractérisation physico-chimique des polymères

- **COLONNE A GRADIENT : Remarques**

- Les solutions ne doivent pas être des solvants de l'échantillon.
- L'échantillon ne doit pas être poreux vis à vis du mélange.
- L'échantillon doit de préférence être sphérique pour limiter sa surface de contact.
- L'échantillon doit avoir un bon mouillage par solution pour éviter la formation de bulles d'air.
- Il être d'une masse suffisante pour que la résolution sur la mesure soit correcte.
- La densité du mélange doit être proche de celle du polymère étudié.
- Pour le PET, un mélange de tétrachlorure de carbone et de n-heptane est généralement utilisé.  $d_{CCl_4} = 1.5940 \text{ g.cm}^{-3}$  ;  $d_{C_7H_{16}} = 0.6837 \text{ g.cm}^{-3}$ .
- Il faut au moins 1 journée pour que le gradient de densité s'établisse.
- Il faut attendre 3h avant de faire la mesure.
- La stabilité de la colonne est d'environ 1 semaine.
- Précision :  $10^{-4}$  à  $10^{-5} \text{ g.cm}^{-3}$ .

6

## PHYSICO-CHIMIE DES POLYMERES

Méthodes de caractérisation physico-chimique des polymères

- **PESEE HYDROSTATIQUE :**

- **Principe : Méthode basée sur la poussée d'Archimède.**

- **● Mesures dans l'air**

- Porte échantillon de volume  $V_{pe}$  et de masse volumique  $\rho_{pe}$

$$M_1 = V_{pe}(\rho_{pe} - \rho_{air})$$

- Porte-échantillon et l'échantillon de volume  $V$  et de densité  $\rho$ .

$$M_2 = V_{pe} \rho_{pe} + V \rho - (V_{pe} + V) \rho_{air}$$

- **● Mesures dans un liquide de densité  $\rho_{liq}$**

- Porte-échantillon et l'échantillon.

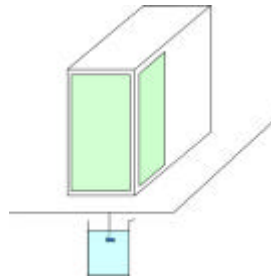
$$M_3 = V_{pe} \rho_{pe} + V \rho - (V_{pe} + V) \rho_{liq}$$

- Porte échantillon

$$M_4 = V_{pe}(\rho_{pe} - \rho_{liq})$$

- Finalement

$$\rho = \frac{\rho_{liq}(M_2 - M_1) + \rho_{air}(M_4 - M_3)}{(M_2 - M_1 + M_4 - M_3)}$$



7

## PHYSICO-CHIMIE DES POLYMERES

Méthodes de caractérisation physico-chimique des polymères

- **Remarques**

- Il faut une enceinte thermostatée et isolée (éviter toute vibration) pour faire les mesures.
- Le liquide d'immersion doit être inerte par rapport à l'échantillon mais être mouillant pour éviter les problèmes de tension de surface.
- L'échantillon ne doit pas être poreux et doit avoir des faces non rugueuses.
- Il ne faut pas qu'il y ait de bulles lors de l'immersion de l'échantillon.
- La profondeur d'immersion du porte échantillon doit être constante.
- L'échantillon doit avoir un poids convenable pour avoir une bonne précision sur la mesure de la masse.
- La densité de l'air et du solvant doivent être mesurées avec précision.

8



## PHYSICO-CHIMIE DES POLYMERES

Méthodes de caractérisation physico-chimique des polymères

- Densité de l'air :  $0.001193 \text{ g.cm}^{-3}$  à  $23^\circ\text{C}$ .

$$\rho_{\text{air}} = 0.001293 * \frac{273.15}{T} * \frac{\beta - 0.3783}{760}$$

- T température en Kelvin et  $\beta$  la pression en mm Hg
- Densité du liquide : elle peut être évaluée par des billes étalon de densité ou par pesée d'une fiole jaugée.
- On peut utiliser du butanol ou de l'éthanol.
- **Précision :**
- **Répétabilité :**

9

## PHYSICO-CHIMIE DES POLYMERES

Méthodes de caractérisation physico-chimique des polymères

### • Pycnomètre

M1 masse du liquide seul de volume  $V_1 = M_1/\rho_l$

M2 masse de l'échantillon

M3 masse de l'échantillon + liquide

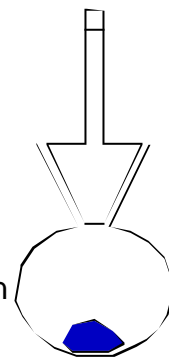
M4 masse du liquide déplacé  $M_4 = M_1 - (M_3 - M_2)$

V volume du liquide déplacé = volume échantillon


$V = M_4/\rho_l$

$\rho$  masse volumique de l'échantillon

$\rho = M_2/V = (M_2 \times \rho_l)/(M_1 - (M_3 - M_2))$



10



abci

---

t

*Analyse thermique*

Catherine Tams


*Analyse Thermique*

---

abci

⌚ Les différentes techniques de l'analyse thermique

DSC; ATD; TGA; TMA; DMA



abci

---

t

*TGA:Analyse thermogravimétrique*

⌚ TGA :Analyse Thermogravimétrique

---

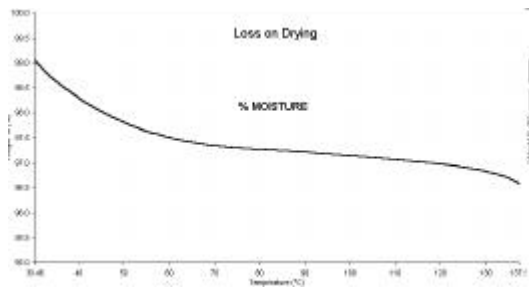
abci

L'analyse thermogravimétrique enregistre et étudie la perte (ou gain) en masse d'un échantillon au cours d'une chauffe en fonction de la température et de l'atmosphère qui entoure l'échantillon.

- Etude de la composition
- Etude de l'humidité/solvant
- Stabilité thermique

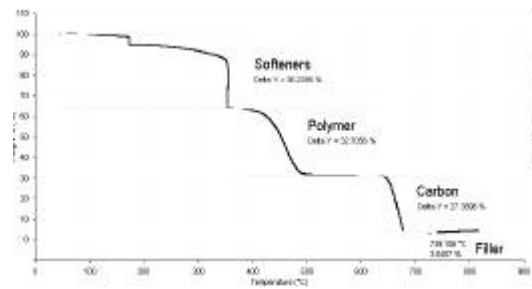
## Analyse pharmaceutique

abcit



## Méthode standard pour l'analyse du caoutchouc

abcit



## TMA/DMA

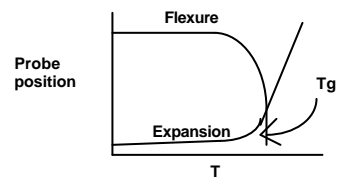
**TMA:** Thermomechanical analysis

**DMA:** Dynamic Mechanical analysis

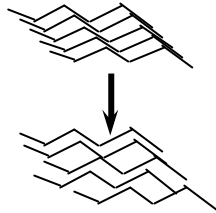
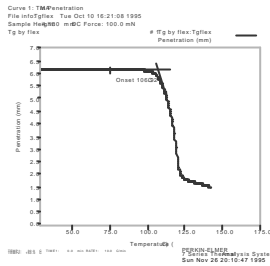
## TMA

abcit

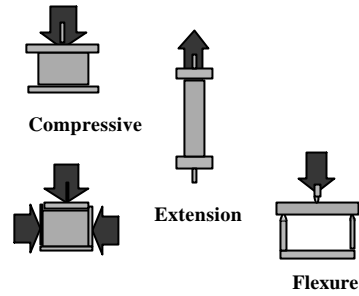
☺ On applique une force constante sur un matériau et on mesure les changements dans la taille; la rigidité ou le volume en fonction de la température et de la charge supportée par l'échantillon



## As materials heat, they expand... abcit



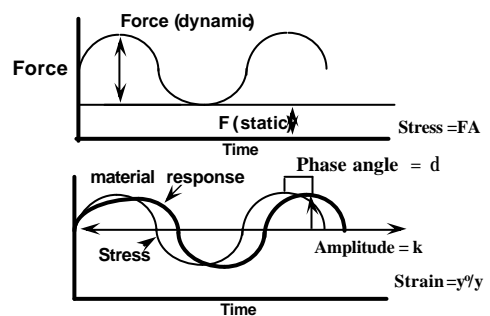
## Sondes abcit



## DMA abcit

- On applique une force oscillatoire (stress) sur un matériau et on mesure sa réponse.
- On en déduit les propriétés de l'élasticité, viscosité, etc...
- les temps de relaxation de matériel (amortissement)

## Dynamic Stress abcit



abcit

# DSC /ATD

DSC:Differential scanning calorimetry  
ATD:Differential thermal analysis

DSC; ATD

abcit

⌚ Quand un matériau subit un changement d'état physique tel qu'une fusion ou une transition d'une forme cristalline à une autre; de la chaleur est dégagée ou absorbée.

⌚ De tels processus peuvent être initiés simplement en augmentant la température du matériau.

⌚ Les techniques de DSC ou ATD étudient ces phénomènes

DSC ET ATD


abcit

- Un DSC ou ATD mesure la quantité d'énergie (chaleur) absorbée ou dégagée par un échantillon lorsqu'il est chauffé, refroidi ou maintenu à température constante (isotherme)
- Un DSC mesure directement l'énergie(compensation de puissance)
- Un ATD mesure la différence de température entre l'échantillon et la référence ,et la transforme en énergie par une formule mathématique(appareil à flux de chaleur)

Différents Types d'Appareils DSC


abcit

DSC à Compensation de Puissance



- Mesure  $\Delta H$  directement
- Utilise des thermomètres à résistance de platine

ATD Quantitatif

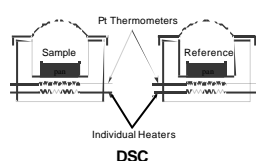


- Dérive  $\Delta H$
- Utilise des thermocouples

## compensation de puissance DSC-7 & Pyris 1

abcit

### Power Compensation DSC



- ⌚  $T_s = T_r$ ,
  - ⌚  $DH = (k)(DW)$
  - ⌚ ou  $k$  est une constante indépendante de la température et  $DW$  énergie nécessaire pour maintenir
- $T_r = T_s$

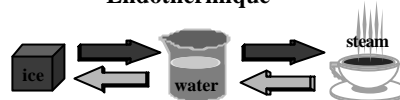
## DSC et DTA Terminologie

abcit

⌚ Réaction endothermique est une réaction dans laquelle l'échantillon absorbe de la chaleur

⌚ Réaction exothermique est une réaction dans laquelle l'échantillon dégage de la chaleur

### Endothermique



### Exothermique

## DSC et DTA Terminologie

abcit

La chaleur de fusion est la quantité de chaleur par unité de masse nécessaire pour passer de l'état solide à l'état liquide au point de fusion

$$DH_f = Q/M$$

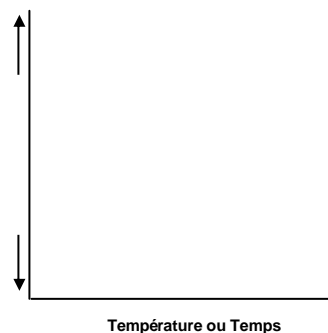
La chaleur spécifique est la quantité de chaleur

nécessaire pour augmenter 1 unité de masse de 1 degré en température

$$C = Q/\{(m)(DT)\}$$

## DSC

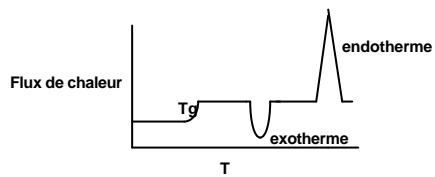
abcit



## DSC

abcit

- ⌚ Mesure les flux de chaleur en fonction de la température.



## DSC: Quelques Applications

abcit

- ⌚ Point de Fusion
- ⌚ Degré de Cristallinité
- ⌚ Etude de l'Histoire Thermique
- ⌚ Analyse de Cires & Huiles
- ⌚ Contrôle Qualité des Matières Premières
- ⌚ Etude de Cuisson
- ⌚ Mesures de Transitions Vitreuses
- ⌚ Tests de Temps d'Induction à l'Oxydation (OIT)
- ⌚ Etude de cristallisation Isotherme
- ⌚ Etude du Polymorphisme
- ⌚ Mesure de Chaleur Spécifique
- ⌚ Mesure de Pureté
- ⌚ Etude de Cinétiques Dynamiques
- ⌚ Etude de Cinétiques Isothermes

## POLYMERES

abcit

- ⌚ Les plastiques sont de plus en plus présents dans notre vie de tous les jours . De nombreuses industries les utilisent comme produits de substitution à cause de leurs propriétés (facile à mouler; souples; résistants; isolants électriques; inertes chimiquement; poids; etc...)
- ⌚ L'analyse thermique est une des toutes premières techniques analytiques dans ce domaine.

On distingue principalement deux sortes de matériaux

abcit

### THERMOPLASTIQUES

PARTIELLEMENT  
CRISTALLIN

AMORPHES

Polyéthylène, polypropylène, nylon  
6, nylon 66, nylon 11,  
polyéthylène téréphtalate (PET)  
,lactone, décal, sorbitol  
Polyacrylonitrile (acrylonitrile)

PVC  
Polystyrène  
Polycarbonate  
Polyméthacrylate  
Polyvinylacétate

### THERMODURCISSABLES

AMORPHES  
UNCURED

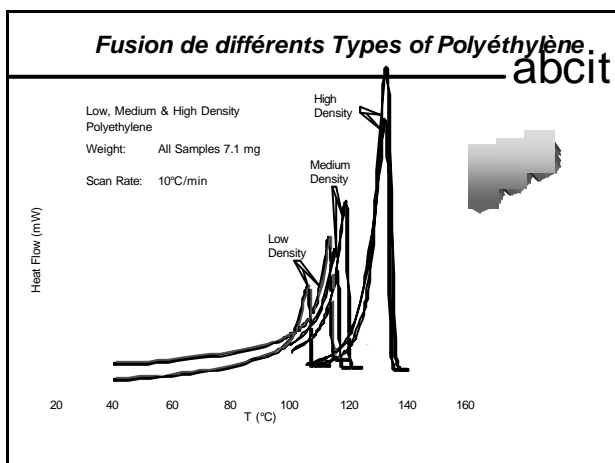
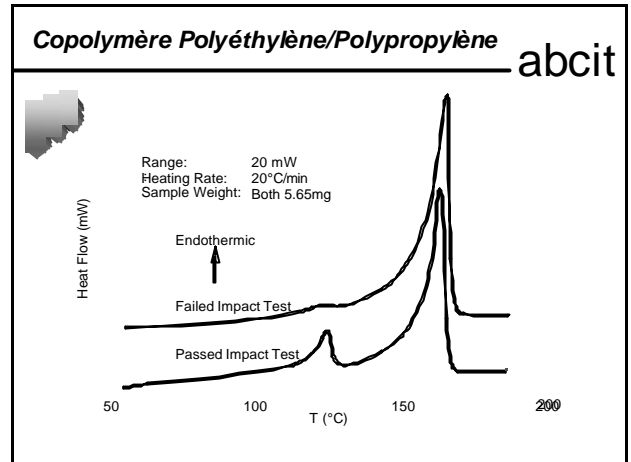
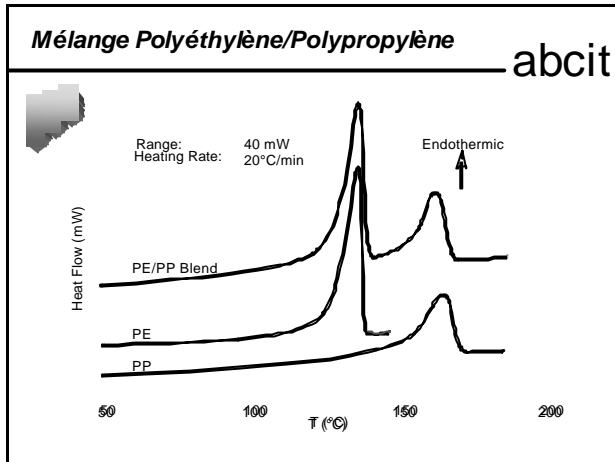
AMORPHES  
CURED  
ELASTOMERES

Polyester  
Epoxyde  
Méthacrylate  
Phénolique

Coudoux  
Néoprene  
Nitrile  
Skene  
EPDM

Les matériaux thermoplastiques se modifient d'une manière réversible avec la chaleur. Ils sont obtenus par polymérisation (monomère; polymère). Sur des thermoplastiques on mesure des points de fusion, cristallisation; Tg. Ils sont sensibles à l'histoire thermique.

Les matériaux thermodurcissables se modifient d'une manière irréversible avec la chaleur. Phénomène de cuisson



**Mesure de la cristallinité** abcit

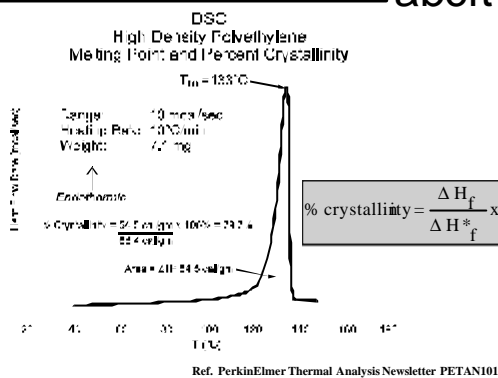
⌚ Seule la partie cristalline d'un polymère contribue à la chaleur de fusion. L'enthalpie de fusion  $\Delta H_f$  est donc proportionnelle à la cristallinité. Si l'on connaît l'énergie de fusion  $\Delta H_t$  d'un polymère 100% cristallin, on obtient

$$\% \text{ Cristallinité} = ( \Delta H_f / \Delta H_t ) * 100$$



## Cristallinité

abcit



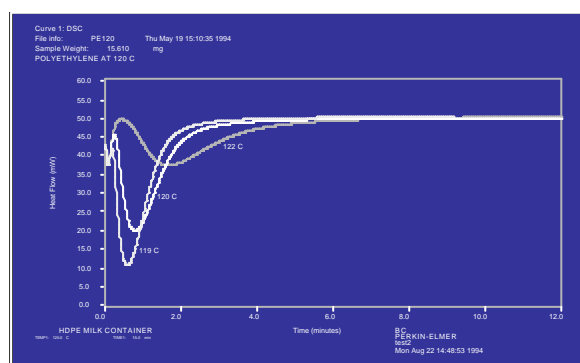
## Cristallisation isotherme

abcit

- Le mode isotherme est très intéressant pour étudier les cinétiques de cristallisation. Pour cela, on amène le polymère au dessus du point de fusion; on refroidit brutalement (de telle façon que la cristallisation ne se produise pas avant la température de l'expérience); jusqu'à la température considérée et on laisse évoluer le système en fonction du temps.

## Etude de Cristallisation Isotherme

abcit

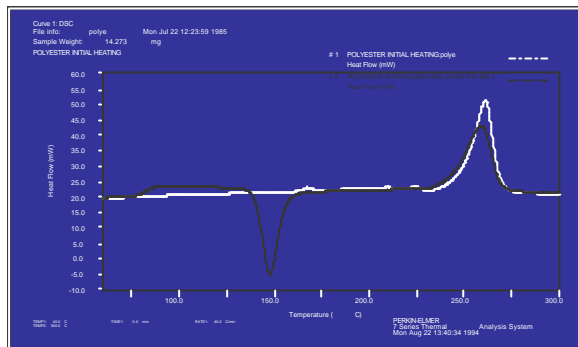


abcit

HISTOIRE THERMIQUE

## Etude de l'Histoire Thermique

abcit



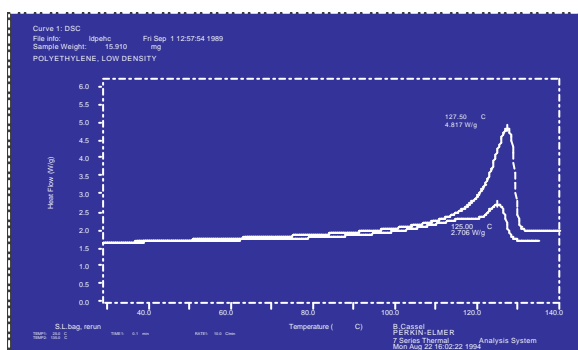
## Histoire thermique

abcit

- ⌚ La courbe 1 présente un simple pic de fusion; alors que la courbe 2 présente une Tg; une recristallisation froide; et une fusion.
- ⌚ Cette mémoire de l'histoire thermique est commune à tous les polymères et la figure illustre l'importance de contrôler précisément cette histoire thermique lorsque l'on veut comparer des échantillons d'origines différentes.
- ⌚ Pour que tous les échantillons présentent une histoire thermique commune, tous les échantillons sont premièrement chauffés au dessus de leur point de fusion puis refroidis de façon contrôlée jusqu'à la température de départ. Puis un second chauffage est exécuté et utilisé pour la comparaison.

## Contrôle Qualité des Matières Premières

abcit



abcit

t

Transition vitreuse

## Transition vitreuse

abcit

La transition vitreuse est une caractéristique d'un matériau amorphe. Il sera donc parfois difficile de la détecter dans des polymères hautement cristallins. La transition vitreuse est une transition de second ordre qui implique un changement discontinu de la capacité calorifique et du coefficient de dilatation du matériau.

Les propriétés de nombreux polymères sont déterminées par la température de transition vitreuse. Les échantillons sont durs et cassants lorsqu'ils sont utilisés sous leur température de transition vitreuse, et souples et malléables au dessus.

## Tg

abcit

Il existe différentes façon de déterminer la température de la Tg.

Le point d'inflexion, le 1/2 Delta Cp, le 1/2 Delta T et la Tg fictive

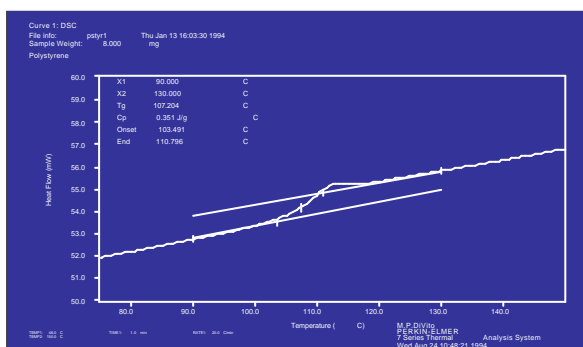
Pour mesurer une Tg, il est préférable d'effectuer 2 passages. En effet le premier passage peut présenter un pic endothermique ou exothermique dû à des phénomènes d'ordonnement ou de relaxation de contrainte de l'échantillon.

Des plastifiants sont ajoutés aux plastiques pour améliorer leurs propriétés de fluidité et donc de fabrication. La présence de ces plastifiants a pour effet d'abaisser la Tg.

Dans le cas du DOP (di-octyl phthalate) dans le PVC il existe une relation linéaire entre la Tg et le pourcentage de DOP; 1% de DOP abaisse la Tg de 2.8 °C.

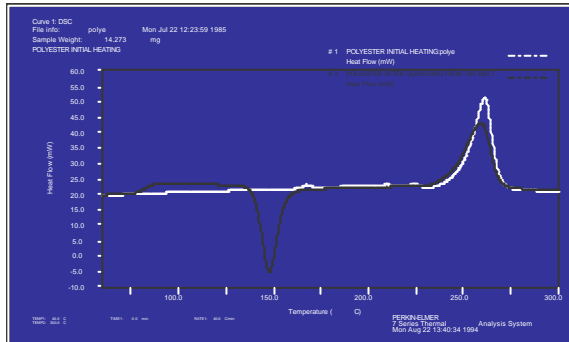
## Mesure de Transition Vitreuse

abcit



## Influence de l'Histoire Thermique sur la Tg

abcit



### Influence de l'histoire thermique sur la Tg

abcit

Le mode de refroidissement a une incidence très grande sur la cristallisation d'un plastique, et donc sur la cristallinité; soit sur les quantités respectives de matériaux cristallins et amorphes.

Nous constatons qu'en refroidissant brutalement le polyester, nous voyons apparaître une transition vitreuse située vers 70 °C. Les industriels qui moulent du plastique peuvent utiliser ce refroidissement brusque pour créer un produit qui est presque amorphe et tirer les avantages de ces propriétés. Enfin, ils peuvent tester le produit final pour être sûr que le produit a été bien trempé.

### OIT (temps d'induction à l'oxydation)

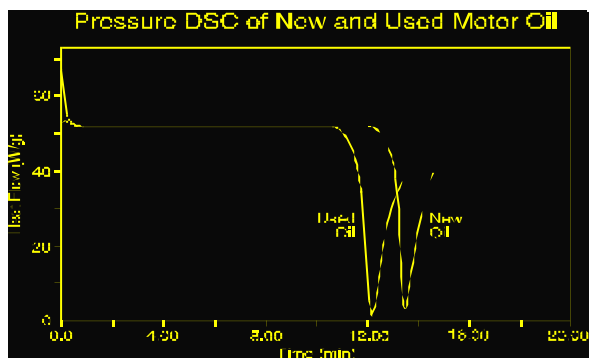
abcit

L'OIT est utilisé pour obtenir des informations sur la stabilité des polymères et huiles, la durée de vie; l'efficacité des antioxydants, et le degré de dégradation d'un polymère pendant un process.

L'échantillon est chauffé en atmosphère inerte (azote) jusqu'à une température déterminée; après un temps d'équilibrage on commute en atmosphère oxydante (oxygène ou air) et l'échantillon est maintenu en isotherme. La décomposition correspond à un changement exothermique du signal. L'OIT correspond au temps entre la commutation de gaz et l'onset de la réaction exothermique.

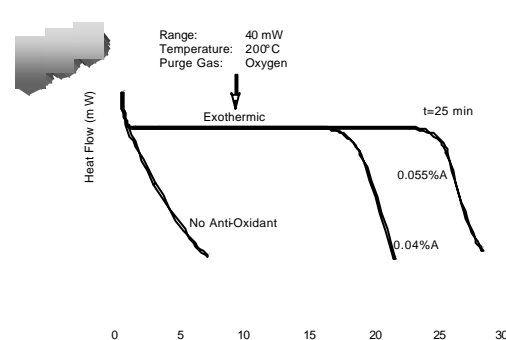
### Temps d'Induction à l'Oxydation (OIT)

abcit




### Induction à l'oxydation du Polyéthylène

abcit



abcit



**Les thermodurcissables**

abcit

⌚ Avec les plastiques thermodurcissables; les propriétés finales du produit sont affectées par la réaction de cuisson qui se produit pendant l'opération de moulage. On peut constater que de faibles changements dans la formulation ou dans les conditions de fabrication affectent de manière importante les propriétés du produit final.

⌚ Dans le but d'éviter les mauvaises fabrications (toujours coûteuses) il est extrêmement important

- Premièrement d'analyser avant fabrication la plage des matériaux, les formulations; de prédire les caractéristiques de cuisson. (Logiciel Cinétiques)
- Deuxièmement; de faire le contrôle qualité des produits finis

abcit

### Epoxydes

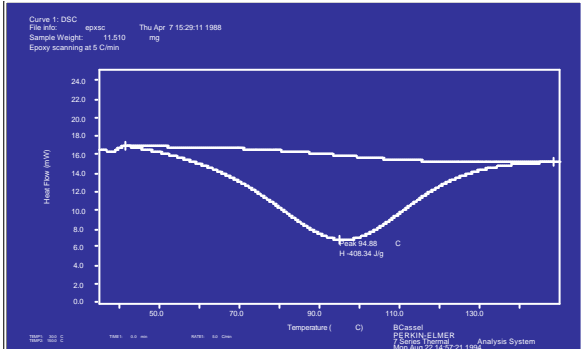
Ces produits sont très employés dans les industries électriques; électroniques, avioniques. Ils sont connus du grand public (colles)

Il y a une relation directe entre le degré de cuisson et la transition vitreuse du produit fini.

L'analyse thermique permet donc un contrôle qualité très rapide de ces matériaux

abcit

### Etude de Cuisson



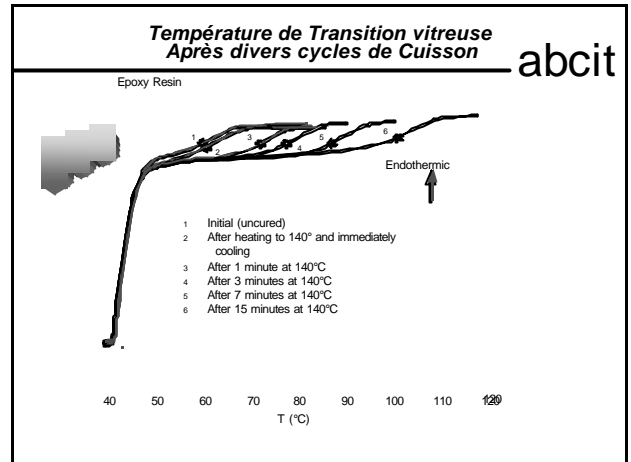
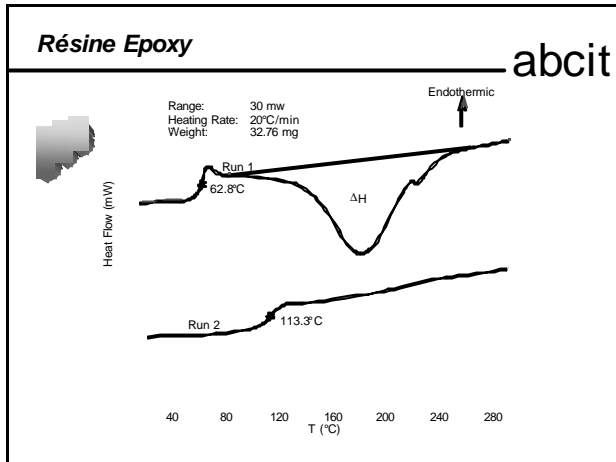
Curve 1: DSC  
File: dsc  
Sample Weight: 11.510 mg  
Epoxy scanning at 5 C/min  
Thu Apr 7 15:22:11 1998

Heat Flow (mW)

Temperature (°C)

94.88  
T<sub>g</sub> = 94.88  
H = 408.34 J/g

B-Cassel  
PERKIN-ELMER  
Mon Aug 12 14:37:21 1996  
Analysis System



# Polymères

- Abdesselam DAHOUN
- Relation Microstructure – Propriétés
- Comportement Mécanique des polymères
  
- Institut Jean Lamour Dép. SI2M  
Ecole des Mines Nancy
- dahoun@mines.inpl-nancy.fr

1

## INTRODUCTION

- Depuis des siècles, On utilise les polymères naturels, tirés des végétaux et des animaux
- Le bois, le caoutchouc, le coton, la laine, le cuir et la soie
- les protéines, les enzymes, les amidons et la cellulose jouent un rôle important dans les processus biologiques et physiologiques des végétaux et des animaux.
- Les outils de la recherche scientifique moderne ont permis de mettre au point de nombreux polymères, synthétisés à partir de petites molécules organiques.
- En raison de leur coût de production modique et de leurs propriétés exceptionnelles, depuis la fin de la Seconde Guerre mondiale, l'avènement, des polymères synthétiques a révolutionné le domaine des matériaux.

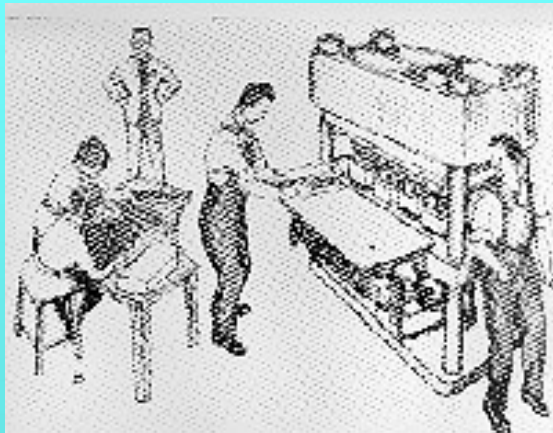
2  
.../...

# DEFINITION D'UN POLYMERE

- Chaînes moléculaires identifiables de grande masse constituées par un grand nombre de même unité moléculaire appelée **monomère**.
- Un matériau à base de carbone qui est fait à partir d'une série d'unités plus petites (monomères).
- Le choix des monomères et le poids moléculaire final (ou taille) du polymère décident les propriétés physiques et mécaniques du polymère final.
- Il existe 2 grandes familles de polymères :
  1. les thermoplastiques
  2. les thermodurcissables

3  
.../...

## Historique



4  
.../...



# Historique

- 1839 - Charles Goodyear vulcanise le caoutchouc
- 1851 - Exposition à Londres de quelques articles fabriqués avec l'Ebonite
- 1870 - Le brevet du Celluloïd est déposé aux Etats-Unis
- 1872 - Les frères Hyatt construisent une machine pour la fabrication du Celluloïd
- 1878 - J.W. Hyatt fabrique ce que nous pouvons considérer comme le premier moule à injection à plusieurs empreintes
- 1879 - La première extrudeuse à vis est brevetée par M. Gray
- 1910 - Production en Allemagne de l'acétate de cellulose
- 1915 - Naissance à Leverkusen du premier élastomère synthétique

5  
.../...



- 1920 - Aux Etats-Unis, Ford fabrique des éléments automobiles avec des composites à base de résines phénoliques et de renfort textile
- 1922 - H. Staudinger commence à étudier la structure des macromolécules
- 1927 - Premiers brevets, puis production industrielle du PVC aux Etats-Unis et en Allemagne
- 1930 - Développement industriel du styrène et du polystyrène
- 1934 - Dans les laboratoires de ICI, l'on obtient le polyméthylméthacrylate qui sera commercialisé en 1936
- 1935 - Première machine de soufflage de corps creux en matière plastique

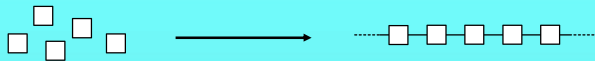
6  
.../...

- 1936 - Production de l'ABS
- 1938 - Du Pont annonce la production des résines polyamidiques
- 1939 - Production industrielle, en Grande-Bretagne, du polyéthylène basse densité
- 1946 - Naissance de Sandretto Industrie, plus grand producteur de presses à injecter d'Italie
- 1956 - Polyéthylène haute densité
- 1959 - Production des polycarbonates des résines acétaliques et des polyoxyméthylènes
- 1990 - Himont introduit les mélanges polyoléfiniques réalisés sur mesure directement dans le réacteur de polymérisation.
- 1990 Les Polymères conducteurs
- 2000 Les polymères biodégradables
- ...

7  
.../...

## SYNTHESE DES POLYMERES

- A partir de petites molécules, obtenir des molécules de très grandes masse



La synthèse des polymères n'est possible qu'avec :

1. des molécules de départ possédant une double liaison ou deux fonctions réactives
2. deux molécules disposant chacune de deux fonctions permettant de réagir avec celle de l'autre

plusieurs types de réactions :

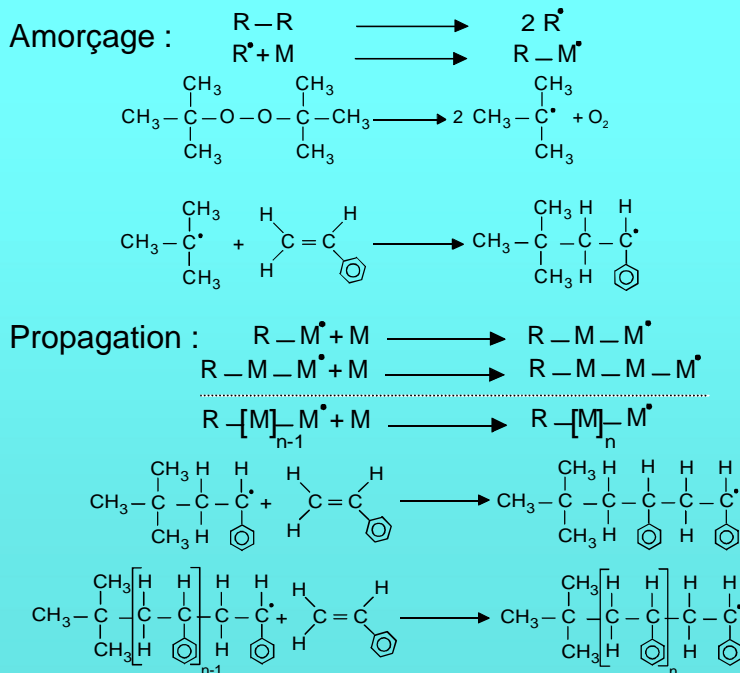
1. réaction radicalaire,
2. réaction cationique, réaction anionique,
3. réaction de polycondensation, réaction de polyaddition.

8  
.../...

## Réaction radicalaire

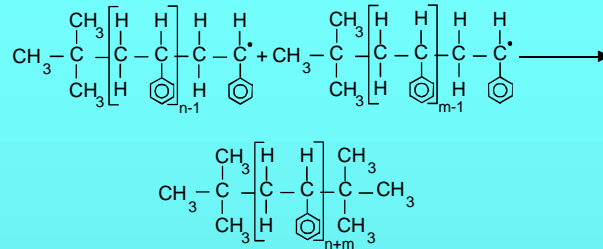
- La réaction est possible avec des monomères présentant une double liaison.
- Elle nécessite généralement l'utilisation d'un amorceur,
- et se déroule en trois étapes distinctes :
  1. l'amorçage,
  2. la propagation,
  3. la terminaison.
- Exemple : le polystyrène

9  
.../...



10  
.../...

Terminaison :  $R-[M]_{n-1}\cdot + R-[M]_{m-1}\cdot \longrightarrow R-[M]_{n+m}$



### Caractéristiques de la réaction radicalaire :

- L'amorçage est une étape lente,
- La propagation est très rapide,
- La réaction radicalaire est une réaction très exothermique et peut devenir explosive dans certains cas.

11  
.../...

## Procédés de polymérisation

### • a) Polymérisation en masse

monomères + catalyseur + température + agitation :

Cas 1 : Le polymère est insoluble dans le monomère (exemple le PVC). Par agitation on obtient des perles très fines en suspension dans le monomère.

Cas 2 : Le polymère est soluble dans le monomère (cas du polystyrène). On a la formation d'un sirop de plus en plus visqueux. Le produit peut être extrudé et granulé.

Problème : l'évacuation de la chaleur pour des réactions exothermiques.

### • b) Polymérisation en suspension

Le monomère, dans lequel le catalyseur est soluble, est dispersé dans l'eau, sous forme de petites gouttelettes, à l'aide d'un tensioactif et une forte agitation. La polymérisation se fait en masse dans des sphères de diamètre variant de quelques centièmes à quelques dizaines de millimètre.

### • c) Polymérisation en solution

12  
.../...

# STRUCTURE DES POLYMERES

- **Structure covalente locale**
- Macromolécules sont constituées par des enchaînements **covalents** d'un grand nombre de motifs.
- La notion de macromolécule est basée sur la **liaison covalente**.
- Entre les chaînes : **liaison de Van-der-Waals**.

Caractéristiques des liaisons covalentes

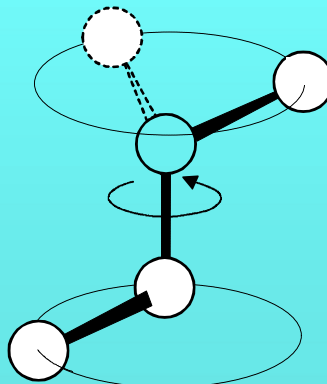
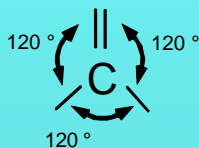
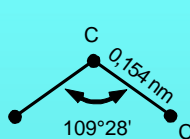
Liaison	H - H	C - H	C - O	C - C	S - S	F - F	C = C	C = O
Energie (kCal/mol)	104	99	84	83	51	37	147	171

Caractéristiques des liaisons Van-der-Waals

Liaison	C...C	C...H	C...O	O...O	O...H	H...H
Energie (kCal/mol)	0,5 - 2	3 - 5	1 - 4	0,5 - 2	3 - 6	0,5 - 2

.../...

- La liaison covalente est une liaison dirigée :
- distance de liaison constante et angle de liaison fixe.
- Polyéthylène :  $d = 0,154 \text{ nm}$  et  $\phi = 109^\circ 28'$
- Possibilité de rotation autour de la droite de liaison

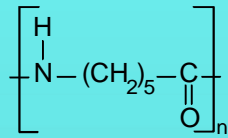
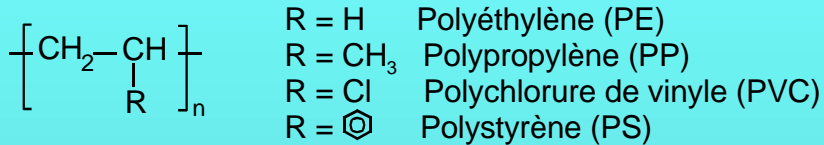


# STRUCTURE DES POLYMERES

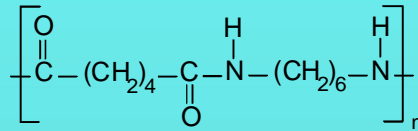
## Géométrie des macromolécules

- **Les macromolécules linéaires ou monodirectionnelles :**  
enchaînement atomique covalent développé dans une seule direction de l'espace.

Les polymères thermoplastiques :



Polyamide 6 (PA 6)



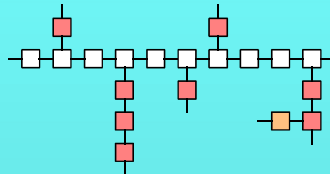
Polyamide 6-6 (PA 6-6)

15  
.../...

# STRUCTURE DES POLYMERES

## Géométrie des macromolécules

- **Macromolécules ramifiées :**  
possèdent des chaînes latérales de faibles longueurs par rapport à celle de la chaîne principale.  
Exemple : le polyéthylène à basse densité (PEBD).



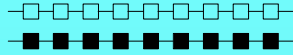
- **Macromolécules tridimensionnelles :**  
enchaînements atomiques s'étendent dans trois directions de l'espace.  
Polymères thermodurcissables

16  
.../...

# STRUCTURE DES POLYMERES

## Nature des monomères

- **Les homopolymères** : polymères obtenus par la répétition d'un seul motif monomère



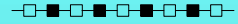
- **Les copolymères** : polymères dont les chaînes comportent plus d'un type de monomère.

- Selon la répartition du motif monomère on a :

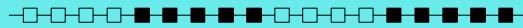
1- *Aléatoires* : répartition aléatoire des motifs monomères



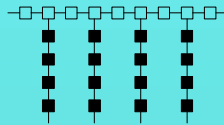
2- *Alternés* : succession régulière des motifs dans la chaîne



3- *A blocs* : organisation des monomères en suite ou blocs, plus ou moins longs



4- *Greffés* : la chaîne principale correspond à un motif A. Sur cette chaîne principale sont greffés des chaînes latérales correspondant à un second monomère B.



17  
.../...

# STRUCTURE DES POLYMERES

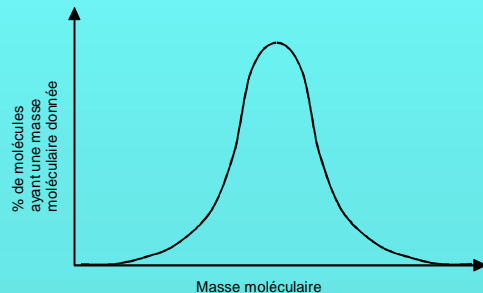
## Longueur de chaîne

**GPC**

- Polymères thermoplastiques industriels :  
milliers - dizaines de milliers, de motifs monomères. le polyéthylène :  
10 000 à 15 000 groupements  $\text{CH}_2$ , soit une masse molaire de 140 000 à 200 000 et une longueur étendue de la chaîne de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$ .

Un composé macromoléculaire présente une hétérogénéité de masses moléculaires, et donc de longueurs de chaînes.

Composé polymoléculaire ou hétéromoléculaire (polydisperse).



Infl. de la distribution

18  
.../...

## STRUCTURE DES POLYMERES

### Longueur de chaîne

- La masse moléculaire moyenne en nombre :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{N}$$

- La masse moléculaire moyenne en poids :

$$\bar{M}_p = \bar{M}_w = \frac{\sum_i M_i (N_i M_i)}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{N \bar{M}_n}$$

- L'indice de polymolécularité (polydispersité) : Il caractérise la largeur de la distribution moléculaire.

$$P = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \geq 1$$

19  
.../...

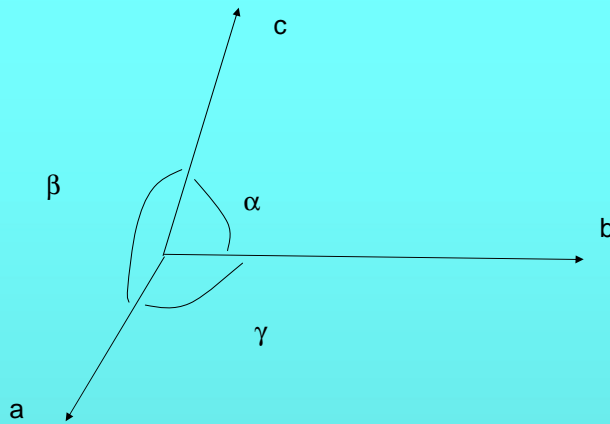
## STRUCTURE DES POLYMERES

### Longueur de chaîne

Polymère	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	P
PEHD Polyéthylène à haute densité	172 000	37 200	4,60
PP Polypropylène isotactique	262 200	57 940	3,45
POM Poly(oxyméthylène)	589 000	72 880	7,39
PEEK Poly(éther éther cétone)	110 000	41 400	2,65
PMMA Polyméthacrylate de méthyle (Plexiglas)	104 400	58 000	1,80

20  
.../...



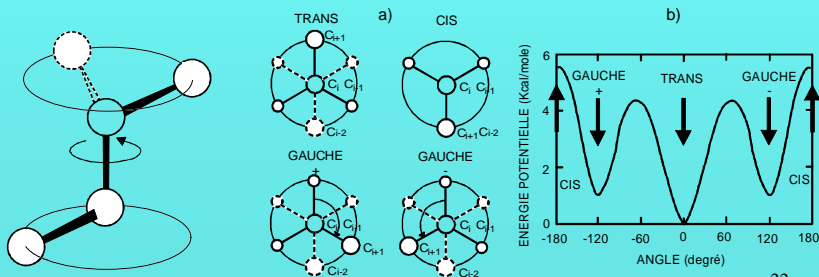


21

## STRUCTURE DES POLYMERES

### Conformation des chaînes

- Elle traite la disposition relative des atomes constituant l'ossature de la chaîne macromoléculaire. Elle peut se définir sur le plan local et sur le plan global.
- **Structure conformationnelle locale** : l'orientation relative des segments et des groupes latéraux.
  - structure covalente locale
  - interactions entre atomes et groupes.



22

.../...

# STRUCTURE DES POLYMERES

## Conformation des chaînes

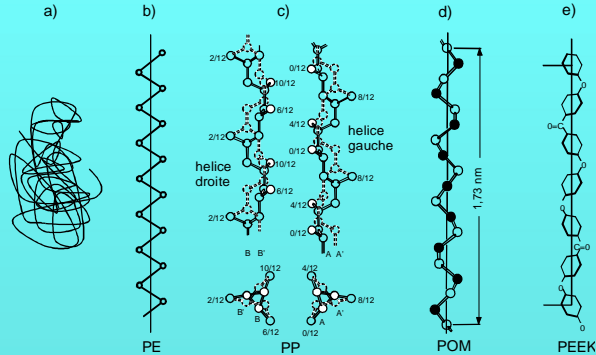
- **Structure conformationnelle globale** : A l'échelle de la chaîne, c'est la disposition relative des atomes de carbone (ou d'oxygène, ou d'azote...) constituant l'ossature de la chaîne.

### \* La pelote statistique :

Les macromolécules ont une conformation désordonnée et enchevêtrée (a).

\* **Le zig-zag plan** : Tous les atomes de la chaîne macromoléculaire sont situés dans un même plan (b).

\* **L'hélice** : Par exemple, dans le polypropylène, hélice  $3_1$ , c'est-à-dire une hélice comportant trois motifs monomères par tour (c, d, e)



23  
.../...

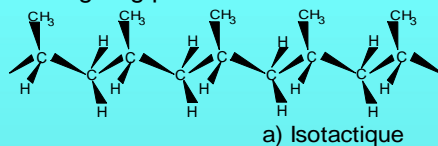
# STRUCTURE DES POLYMERES

## Configuration des chaînes

- Dans le cas des molécules on désigne ainsi la disposition des radicaux R fixés sur la chaîne carbonée. Considérons à titre d'exemple, une conformation en zig-zag planaire

### \* Polymère Isotactique :

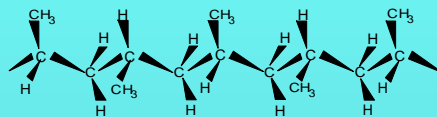
Lorsque le radical R est toujours du même côté du plan zig-zag.



a) Isotactique

### \* Polymère Syndiotactique :

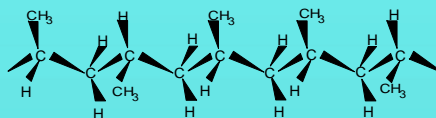
Lorsque le radical R est situé alternativement de part et d'autre du plan zig-zag.



b) Syndiotactique

### \* Polymère Atactique :

Lorsque le radical R est réparti aléatoirement de part et d'autre du plan zig-zag.



c) Atactique

24  
.../...

# STRUCTURE DES POLYMERES

## Morphologies

- structures "supermoléculaires" qui englobent plusieurs chaînes de taille variant de 10 nm (épaisseur d'une lamelle cristalline) à 1 mm (diamètre d'un sphérolite).
- Polymères amorphes et polymères semi-cristallins

## Polymères amorphes

- La structure est comparable à celle des liquides, caractérisée par l'absence d'ordre moléculaire à grande distance.
- Les chaînes macromoléculaires ont une conformation de pelotes statistique (désordonnées et enchevêtrées), même conformation qu'à l'état liquide ou caoutchoutique.
- Les polymères amorphes ont une bonne transparence, une forte rigidité, et un faible retrait. En revanche, ils sont perméables pour la vapeur d'eau et certains gaz, et montrent un vieillissement physique.

25  
.../...

# STRUCTURE DES POLYMERES

## Morphologies

- Polymères amorphes

Polymère	Abréviation	Formule
Polyméthacrylate de méthyle	PMMA	$\begin{array}{c} \text{CO-OCH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Polycarbonate	PC	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CO-O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Polystyrène	PS	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
Polychlorure de vinyle	PVC	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{Cl} \end{array}$

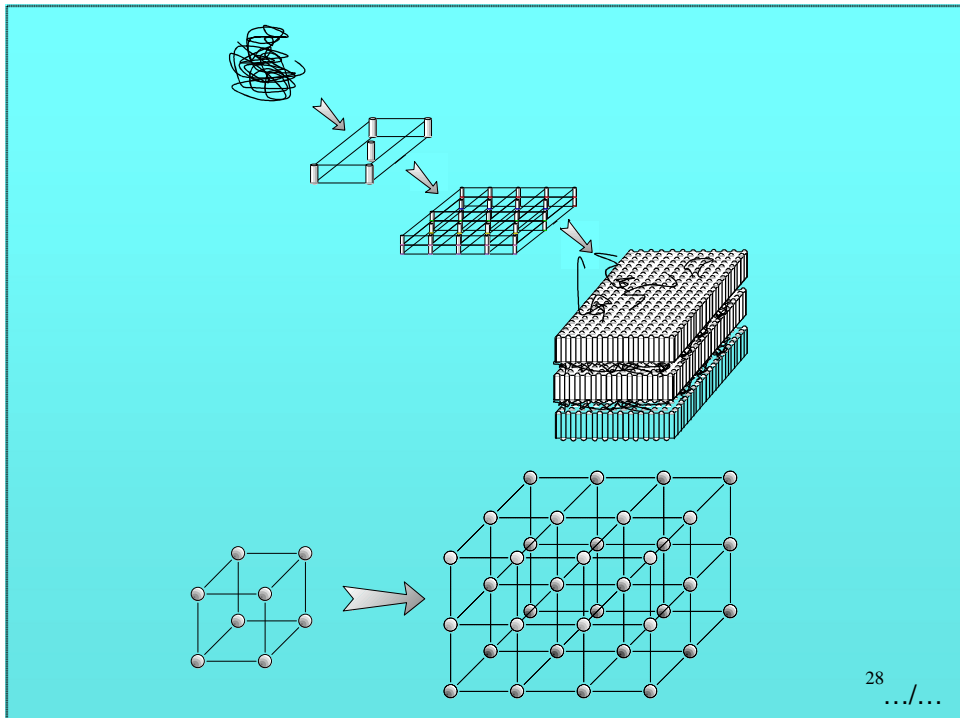
26  
.../...

# STRUCTURE DES POLYMERES

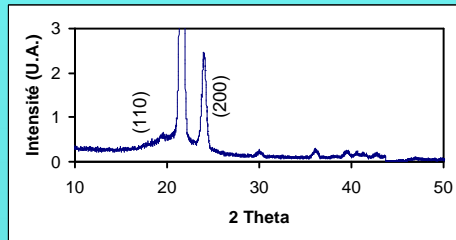
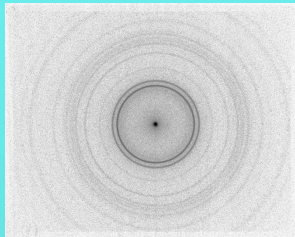
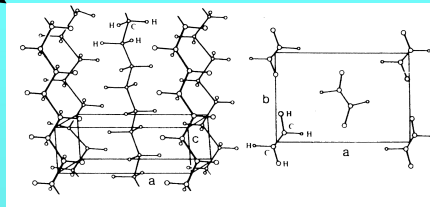
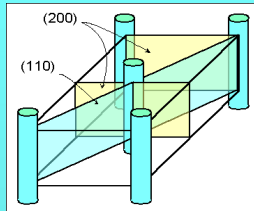
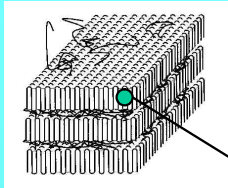
## Morphologies

- Polymères semi-cristallins
- régularité structurale
- présence de germes
- refroidissement lent après la fusion
- l'orientation, la conformation et la configuration des chaînes
- une cristallisation partielle caractérisée par une organisation locale de chaînes parallèlement les unes aux autres et liées par les forces intermoléculaires de Van-Der-Waals
- suspension de particules cristallines "Les cristallites ou lamelles cristallines" dans une matrice amorphe

27  
.../...

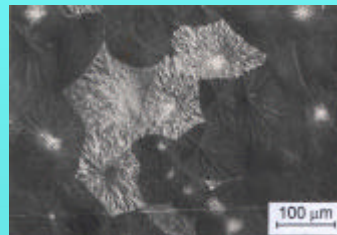
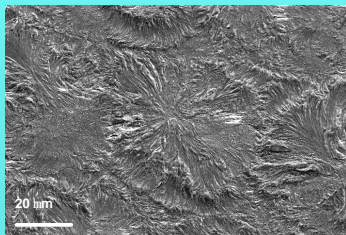
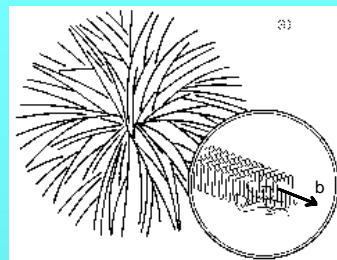
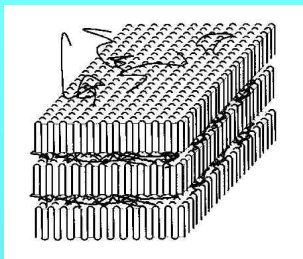


28  
.../...



29  
.../...

## Structure sphérolitique



Polyéthylène

Polypropylène

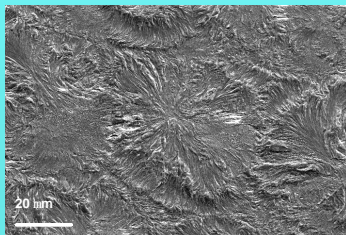
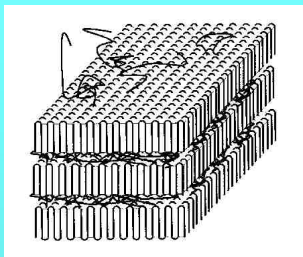
30  
.../...

## Principaux polymères semi-cristallins

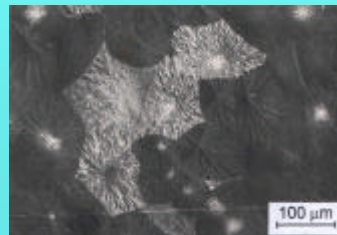
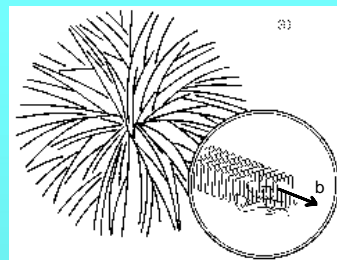
Matériau	$X_c(\%)$	Structure	$\rho_a$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_c$ (g/cm <sup>3</sup> )	$T_f$ (°C)
PEHD	80	orthorhombique	0,85	1,00	135 - 140
PEBD	50	orthorhombique	0,85	1,00	120 - 130
PP	70	monoclinique	0,85	0,85	170 - 176
PA 6	35	monoclinique	1,1	1,1	226 - 230
PA 6-6	70	triclinique	1,09	1,09	264 - 269
PET	50	triclinique	1,33	1,33	250 - 258
PTFE	80	triclinique			326 - 330
POM	80	hexagonale	1,25	1,25	180 - 185
PEEK	40	orthorhombique	1,26	1,26	332 - 336

31  
.../...

## Structure sphérolitique



Polyéthylène



Polypropylène

32  
.../...

# STRUCTURE DES POLYMERES

## Les transitions de phase dans les polymères

### La transition vitreuse

Dans les polymères linéaires amorphes

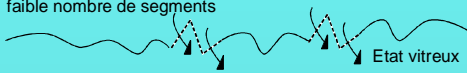
Dans la phase amorphe des polymères semi-cristallins

### Le passage de la phase amorphe de l'état vitreux, à l'état caoutchoutique

Etat vitreux : un nombre faible de rotations autour des liaisons covalentes sur la chaîne macromoléculaire.

Etat caoutchoutique : un très grand nombre de rotations possibles autour des liaisons covalentes sur une même chaîne macromoléculaire

Rotation limitée sur un faible nombre de segments



Transition Vitreuse ↓ ↑

Rotation possible sur un grand nombre de segments



**La transition vitreuse à lieu à une température donnée, température de transition vitreuse  $T_g$ , propre pour chaque polymère**

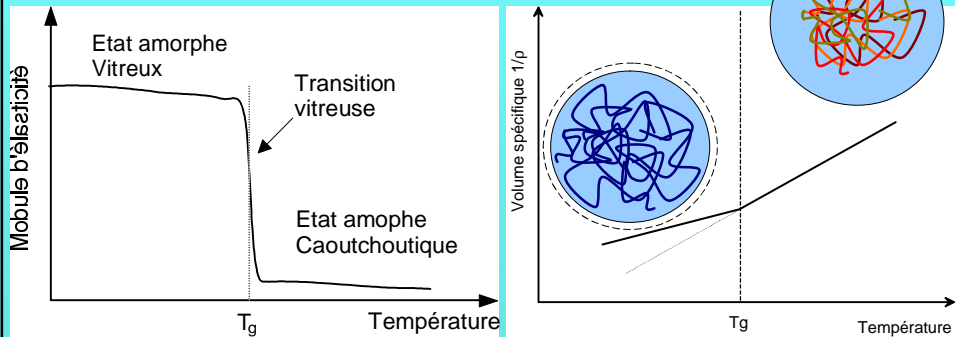
33

Matériau	Abréviation	Température de transition vitreuse $T_g$ (°C)
Polyméthacrylate de méthyle	PMMA	105
Polycarbonate	PC	149
Polystyrène	PS	100
Polychlorure de vinyle	PVC	80
Polyéthylène	PE	- 120
Polypropylène	PP	- 5
Polyamide 6-6	PA 6-6	60
Polyéthylène téréphtalate	PET	67
Polytétrafluoroéthylène	PTFE	123
Poly(oxyméthylène)	POM	- 50
Poly(éther éther cétone)	PEEK	155

34

## Au passage de la transition vitreuse

- les propriétés physiques et mécaniques varient brutalement.
- Chute brutale du module d'élasticité en fonction de la température
- Le volume spécifique du polymère augmente avec la température (pour des températures inférieures à  $T_g$ , la variation est moins importante que celle observée au-dessus de la transition vitreuse).



35

## STRUCTURE DES POLYMERES

### Les transitions de phase dans les polymères

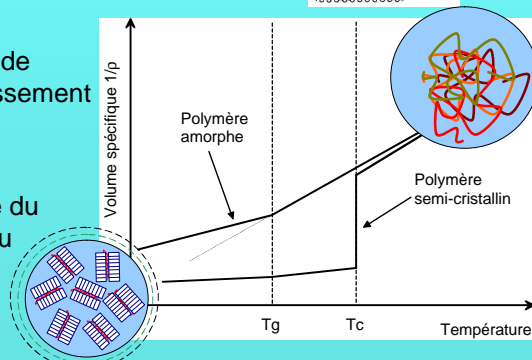
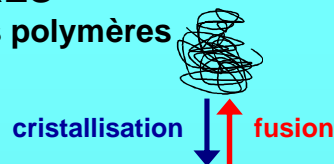
#### La fusion / cristallisation

La phase cristalline dans les polymères semi-cristallins

Fusion : destruction des lamelles cristallines (destruction de l'ordre) au cours d'un chauffage

Cristallisation : formation des lamelles cristallines (création de l'ordre) au cours d'un refroidissement

Au cours de la cristallisation, contrairement à la transition vitreuse, le volume spécifique du polymère varie brutalement au niveau de la température de fusion.



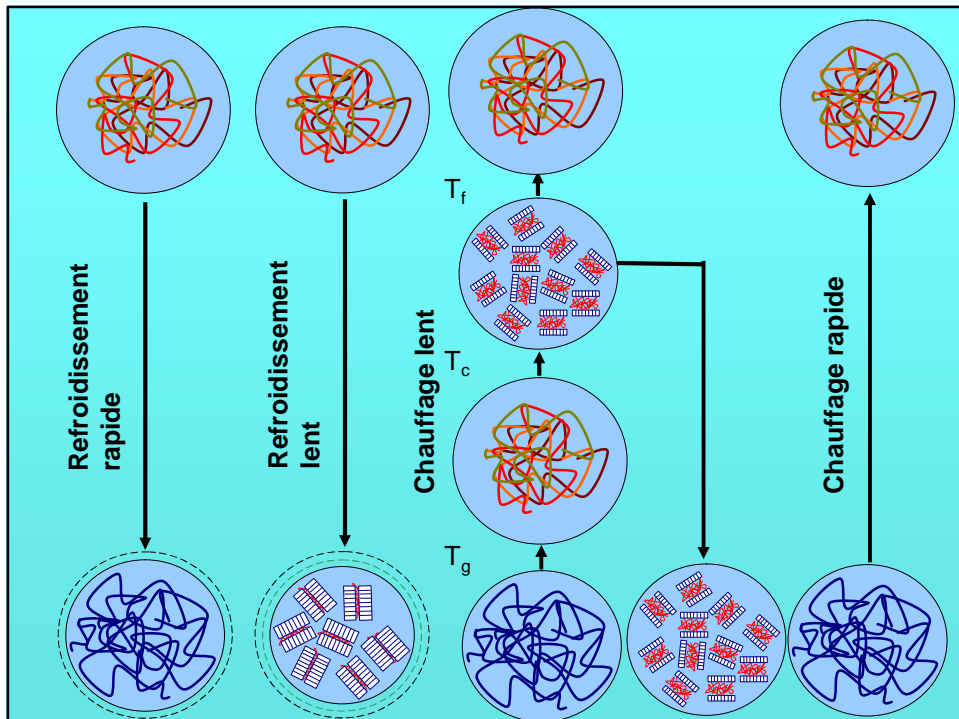


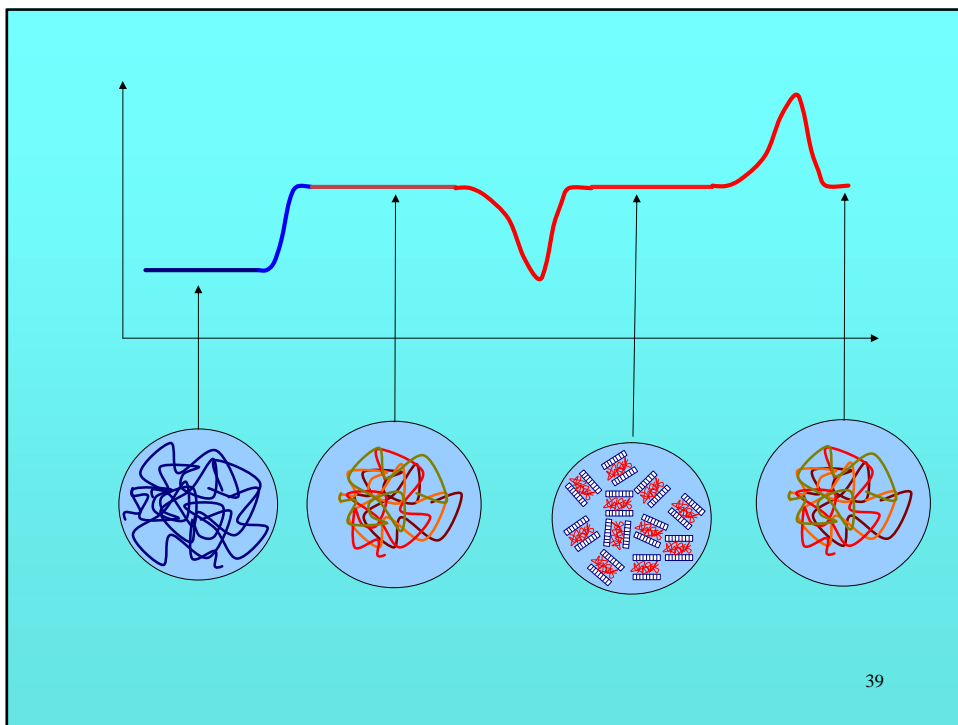
# STRUCTURE DES POLYMERES

## Caractérisation Microstructurale

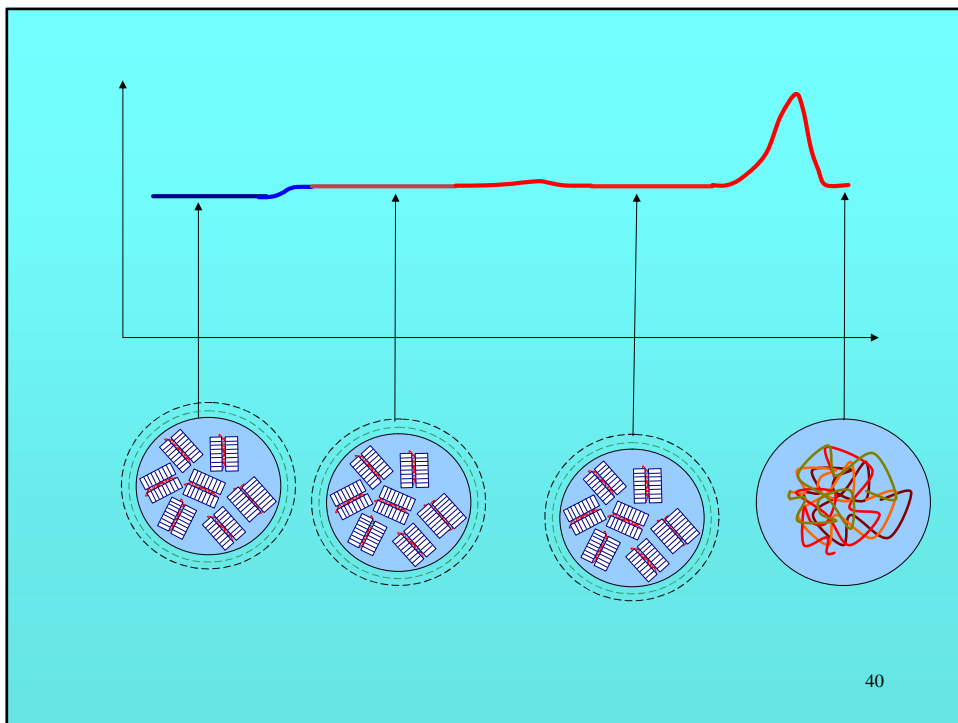
- 1 - Détermination de masse moléculaire par GPC **GPC**
- 2 - Analyse de la structure des polymères par spectroscopie de vibration - Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier **IRTF**
- 3 - Mesure de masse volumique **density**
- 4 - Analyse thermique Différentielle - DSC **DSC**
- 5 - Rayons - X
- 6 - Microscopie optique
- 7 - Microscopie Electronique à Balayage

37





39



40

Matériau	Abréviation	Température de transition vitreuse Tg(°C)	Température de fusion Tm (°C)
Polyméthacrylate de méthyle	PMMA	105	-
Polycarbonate	PC	149	225
Polystyrène	PS	100	230
Polychlorure de vinyle	PVC	80	-
Polyéthylène	PE	- 120	135
Polypropylène	PP	5	170
Polyamide 6-6	PA 6-6	60	264
Polyéthylène téréphtalate	PET	67	250
Polytétrafluoroéthylène	PTFE	123	326
Poly(oxyméthylène)	POM	- 50	180
Poly(éther éther cétone)	PEEK	155	332

41

## Exemples d'utilisation

42

## PROPRIETES PHYSIQUES ET MECANIQUES DES POLYMERES

### Propriétés optiques

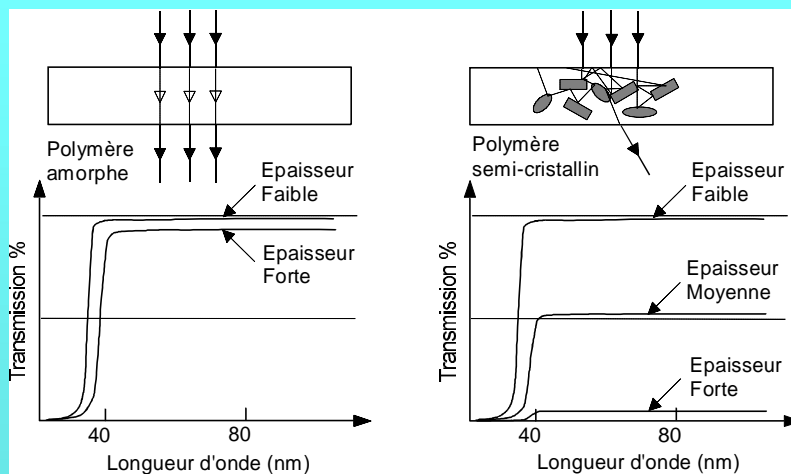
La majorité des polymères purs sont généralement incolores en couches minces. Leur spectre de transmission est horizontal dans le domaine du visible. En présence de structure conjuguées dans le motif ou après le début d'une dégradation thermique, une absorption peut apparaître dans le domaine du violet et le polymère a une coloration jaune ou brune.

La morphologie a une influence directe sur la transparence. En effet un polymère amorphe, caractérisé par l'absence d'ordre, est généralement transparent et un polymère semi-cristallin, dont lequel on a une morphologie plus ordonnée, est translucide voire opaque selon le taux de cristallinité.

L'existence d'une morphologie entraîne l'existence de domaines ayant des indices de réfraction différents, donc réfractant et diffusant la lumière. Le trajet optique des rayons lumineux est donc augmenté et l'intensité des rayons émergents diminue.

L'opacification des polymères transparents est généralement faite par l'adjonction de pigments, de charges et de colorants.

43



44

## PROPRIETES PHYSIQUES ET MECANIQUES DES POLYMERES

### Propriétés thermiques

Le volume spécifique des polymères amorphes varie peu au niveau de la transition vitreuse

La variation du volume spécifique est plus importante au niveau de la cristallisation dans le cas des polymères semi-cristallins

un fort retrait des polymères semi-cristallins, au cours du refroidissement d'où un problème lors de la mise en forme en injection.

### Conductivité thermique

Les polymères sont généralement de bons isolants thermiques (mauvais conducteurs de la chaleur). Comparés aux métaux, ils ont une conductivité thermique entre 130 et 500 fois plus faibles.

45

Matériau	Coefficient de dilatation linéaire (10 <sup>-6</sup> .K <sup>-1</sup> )	Taux de retrait (%)	Conductibilité thermique W/m°C
Polyméthacrylate de méthyle	50 - 90	0	0,19
Polycarbonate	70	0,2	0,2
Polystyrène	60 - 80	0,1 - 0,9	0,16
Polychlorure de vinyle	50 - 180	0,1 - 3	0,16
Polyéthylène	110 - 130	2 - 4	0,45 - 0,50
Polypropylène	110	1 - 2,5	0,15
Polyamide 6-6	100 - 150	1,5	0,25
Polyéthylène téréphtalate	110	1 - 2	0,29
Polytétrafluoroéthylène	100	0,2	0,2
Poly(oxyméthylène)	80	2	0,31
Fer	11 - 12		52

46

## PROPRIETES PHYSIQUES ET MECANIQUES DES POLYMERES

### Propriétés électriques

La constante diélectrique des polymères est directement liée à la polarisation molaire caractéristique du groupement chimique. La présence de charges et d'adjuvants peut faire varier les propriétés électrique d'un polymère.

La rigidité diélectrique caractérise l'aptitude d'un matériau à supporter des tensions élevées sans perforation. Dans le cas des polymères on trouve généralement des valeurs comprises entre 150 et 500 KV/cm.

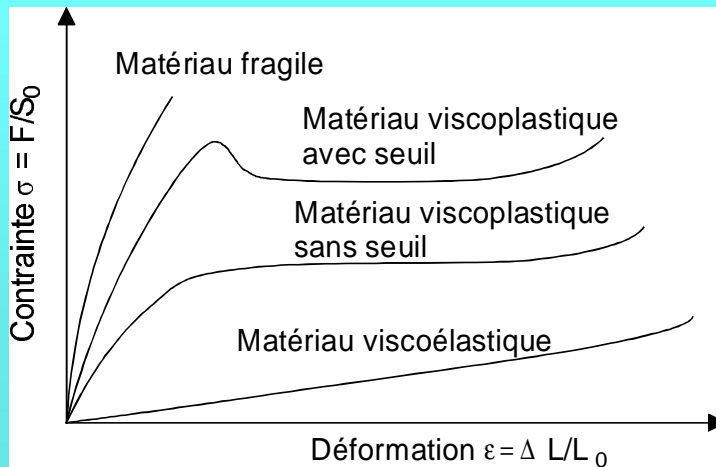
La résistivité volumique caractérise le pouvoir isolant du matériau. Elle est corrélée avec la constante diélectrique, elle est exprimée en ohm.cm et elle est fortement diminuée par le taux d'hygrométrie.

Matériau	Résistivité transversale (ohm.cm)
Polymères	$10^{15} - 10^{16}$
Métaux	1 - 10

47

## PROPRIETES PHYSIQUES ET MECANIQUES DES POLYMERES

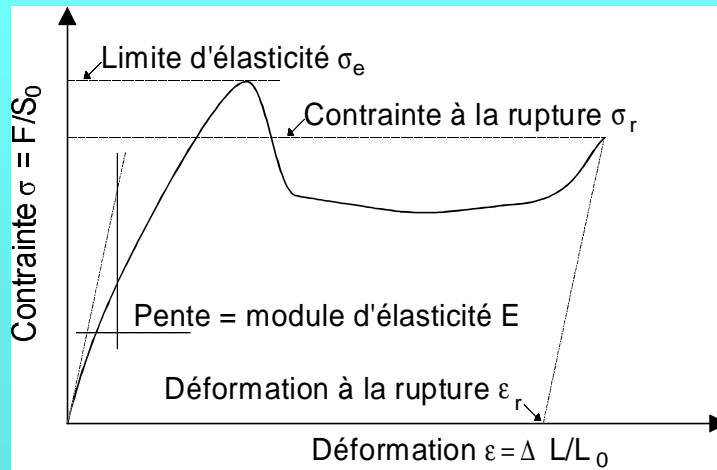
### Comportement en Traction



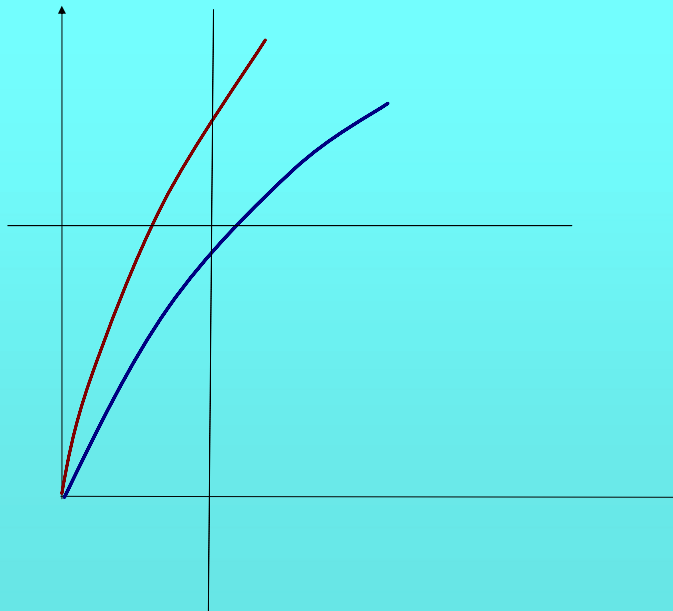
48

## PROPRIETES PHYSIQUES ET MECANIQUES DES POLYMERES

### Grandeurs caractéristiques d'un essai de traction



49



50

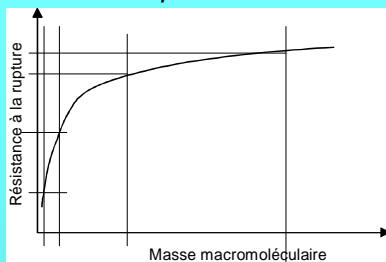
Polymère	(g/cm <sup>3</sup> )	E <sub>T</sub> (MPa)	e <sub>T</sub> (MPa)	e <sub>T</sub> (%)	r <sub>T</sub> (MPa)	r <sub>T</sub> (%)
PEHD	0,955	1200	28	15	35	1000
PEBD	0,910	500	15	-	12	600
PP	0,91	1300	35-40	-	20-40	150-600
PVC rigide	1,38	2400	-	-	50	10-50
PVC souple	1,3-1,7	-	-	-	10-20	200-500
PS	1,045	3000	-	-	41	4
PS choc	1,040	2200	-	-	27	35-50
PMMA	1,18	3300	-	-	60-70	4
PC	1,24	2450	60	-	67	110
PTFE	2,16	350-750	-	-	20-40	250-500
POM	1,41	3700	40-60	12	70-53	60-70
PA 6	1,14	2000	52	20	70	50
PA 66	1,14	2300	83	5	83	60
PET	1,39	2500	60	90	-	-
EPOXY	1,1-1,5	2500	-	-	15-70	3-5
+ Fibre V.	1,6-2	2000	-	-	70-200	4

51

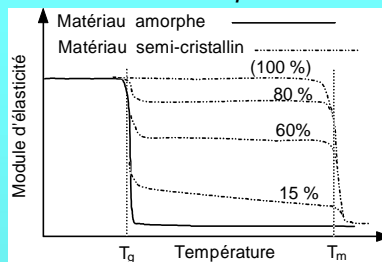
## PROPRIETES PHYSIQUES ET MECANIKES DES POLYMERES

### Évolution des propriétés mécaniques

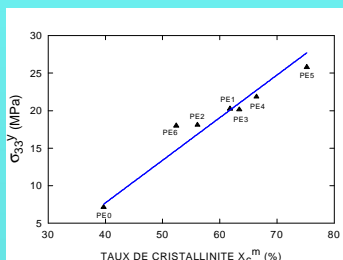
#### Influence du poids moléculaire



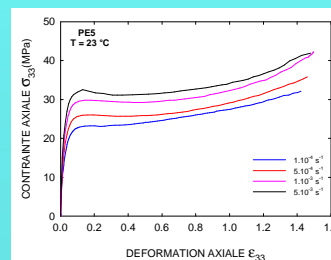
#### Influence de la température



#### Influence du taux de cristallinité



#### Influence de la vitesse de déformation



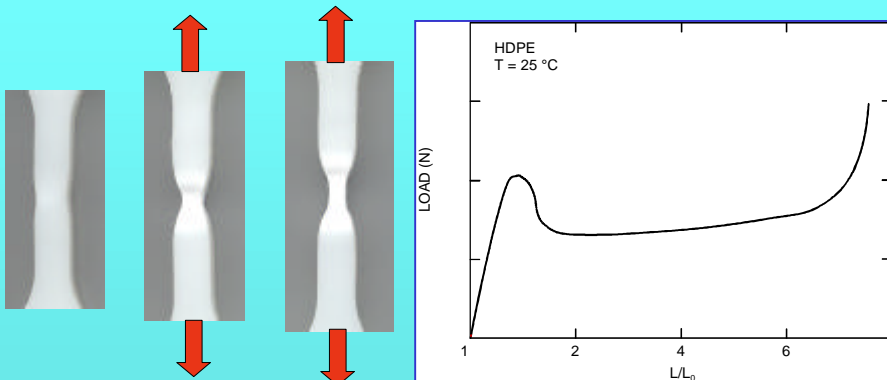
52



- $E_c = 3000 \text{ MPa}$ ,  $E_a = 1 \text{ MPa}$
- $X_c = 0.4$      $X_c = 0.75$
- $E = X_c \cdot E_c + (1 - X_c) \cdot E_a$
- $E(0.4) = 1200 \text{ MPa}$
- $E(0.75) = 2250 \text{ MPa}$

53

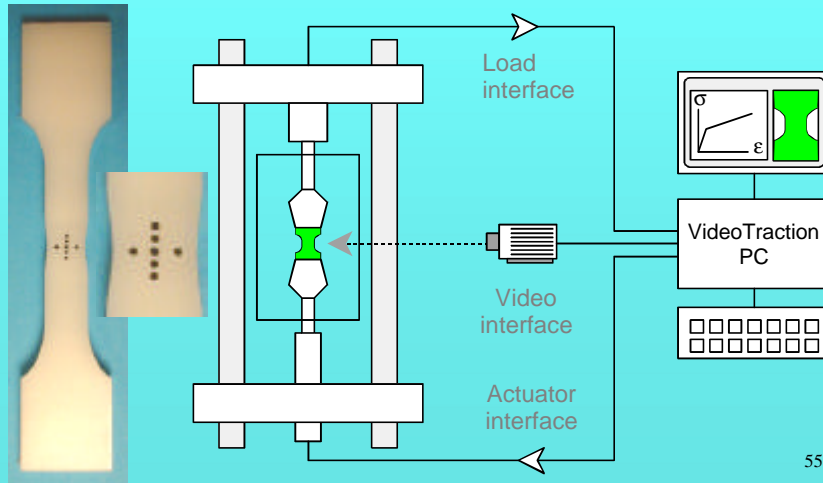
**instabilités plastiques** apparaissent au cours de la déformation plastique



54

## • Technique expérimentale: VideoTraction®

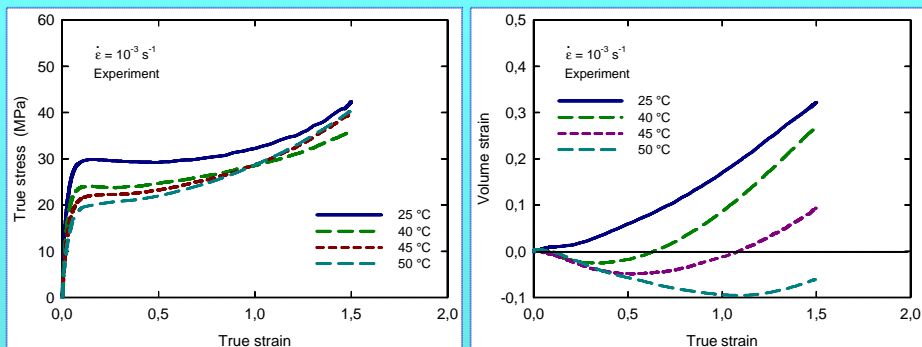
- contrainte vraie, déformation vraie et déformation volumique
- vitesse de déformation vraie constante
- traction, compression, fluage, fatigue cyclique



55

## • Polyéthylène : "Sclair 2907 " DuPont Canada

- Effet de la température sur le comportement plastique et la déformation volumique à la vitesse de déformation vraie  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$

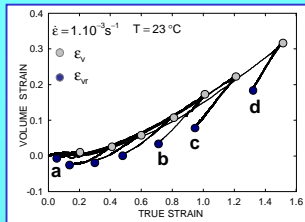


Addiego et al., 2004

- T ↗
- la limite élastique diminue,
  - le durcissement augmente
  - la déformation volumique diminue ( $\epsilon_v < 0$ )

56

## • observations au MEB

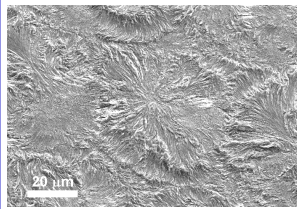


Craquelures dans les sphérolites

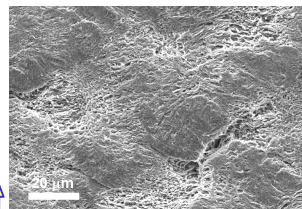
Craquelures entre les sphérolites

destruction des sphérolites

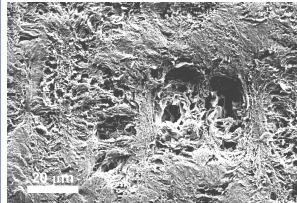
destruction des lamelles cristallines



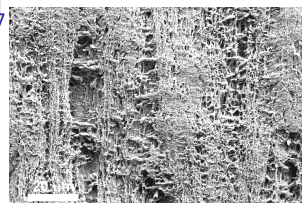
**a :  $e_r = 0.05$  ;  $e_{vr} = -0.003$**



**b :  $e_r = 0.71$  ;  $e_{vr} = 0.04$**



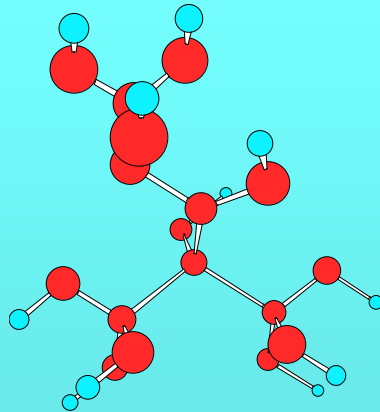
**c :  $e_r = 0.93$  ;  $e_{vr} = 0.08$**



**d :  $e_r = 1.30$  ;  $e_{vr} = 0.18$**

Addiego et al., 2004

57



58

Polyéthylène

Polyéthylène téréphtalate

Aramides

Polyamide 6

Polyamide 11

Polyamide 6-6

Polycarbonate

Polyfluorure de vinylidène

Polyméthacrylate de méthyle

Polyoxyméthylène

Polypropylène

Polystyrène

Polyuréthane

Polytétrafluoréthylène

Polychlorure de vinyle

Silicone

de J.P. TROTIGNON, M. PIPERAUD,  
J. VERDU et A. DOBRACZYNSKI :  
***Précis de Matières Plastiques,  
Structure, Propriétés, Mise en  
œuvre et Normalisation***, Ed. Nathan  
- Afnor, Paris 1994.

59

## Polyéthylène à haute densité (PEHD)

- Sacs grande contenance



Tubes



Réservoir



Palettes de stockage



60

## Polypropylène (PP)

**Film plastique:**



[www.exbanor.com](http://www.exbanor.com)

**Chaise:**



[www.crystalli.com](http://www.crystalli.com)

**Batterie:**



[www.accumalux.com](http://www.accumalux.com)

**Cache moteur:**



[www.321auto.com](http://www.321auto.com)

**Pare choc:**



<http://museo.cannon.com/museo>

**Bouchon charnière:**



[www.le-petit-marseillais.com](http://www.le-petit-marseillais.com)

## Polychlorure de vinyle (PVC)

**Tuyauterie**



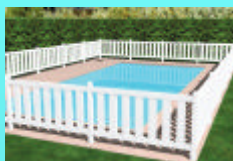
[www.didier-materiaux.fr](http://www.didier-materiaux.fr)  
[www.batiproduits.com](http://www.batiproduits.com)

**Fenêtre**



<http://fenetre-menuiserie-porte-volet-pontivy-morbihan.meco.fr>

**Barrière d'extérieur**



[www.securitedespiscines.fr](http://www.securitedespiscines.fr)

**Emballage alimentaire**



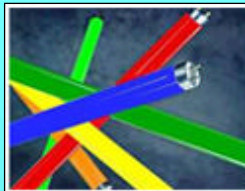
[www.becel.at](http://www.becel.at)

**Jouets**



[www.shopping.cof.fr](http://www.shopping.cof.fr)

# POLYETHYLENE TEREPHTALATE (PET)



Color Tubes



Clear Tubes



63

# Polyamide 6 (PA 6)

Automobile



<http://www.zoltek.hu>

Revêtement de cables



<http://www.altechcorp.com/>

Poignée



<http://www.grossstabil.com>

Textiles



<http://www.greater-china.basf.com>

Carte mère

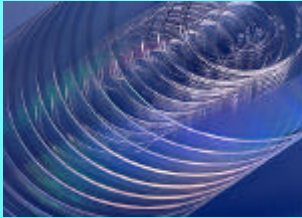


<http://www.e1.greatlakes.com>

64

# Polycarbonate (PC)

**Disques compacts**



<http://www.cdr-forum.de>

**Optiques automobiles**



**Biberons**



<http://www.baby-walz.com>

**Coque de téléphone portable**



<http://www.lg-chocolate.co.uk>

65

# Le Polystyrène Standard (PS)

Cristal:



<http://www.plastic-glasses.com/BB001-2MN-S.jpg>



<http://www.bic.com>



<http://www.bookofjoe.com/images/2hjfugyg.jpg>



<http://www.mycelia.be/comprod.jpg>

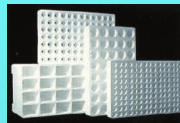
PSE:



Photo personnelle



<http://www.bubblefoam.com/pictures/cms1/10681557.JPG>



<http://www.dechetcom.com/infos/analyses/polystyrene1.gif>



<http://www.lafourmi.be/illustrations/produits/decore/polystyrene/POLYSTYRENE1.jpg>



[www.bricodeco.net/billespolystyrene.jpg](http://www.bricodeco.net/billespolystyrene.jpg)

66